Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

183. BAND, 3. HEFT

MIT 10 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 25. AUGUST 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 183 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Luther, H., und H. H. Oelert, Zur molekülspektroskopischen Gruppenanalyse gesättigter Kohlenwasserstoffe. Mit 1 Textabbildung 161

Singh, D., A. Varma and V. S. Agarwala, Amperometric Ascorbimetric Determination of Cerium(IV) and Iron(III) with two Polarized Electrodes. With 2 Figures in the Text 172

Sangal, S. P., and A. K. Dey, Complexometric Determination of Thorium using p-Nitrobenzene-Azo-chromotropic Acid (Chromotrope 2-B) as Indicator 178

Sinha, S. N., and A. K. Dey, Sodium Alizarin-3-Sulphonate as a Chromophoric Reagent. Part II. Colorimetric Determination of Tungsten(VI). With 1 Figure in the Text 182

Lassner, E., und R. Scharf, Zur komplexometrischen Titration von Molybdän. III. Mitteilung. Mit 1 Textabbildung 187

Rosenthaler, L., Über eine Adsorption farbiger Stoffe aus Farbreaktionen. II . . . 190

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Institut für Brennstoffchemie und Brennstofftechnik der Bergakademie Clausthal

Zur molekülspektroskopischen Gruppenanalyse gesättigter Kohlenwasserstoffe

Von

H. Luther und H. H. Oelert*

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 19. April 1961)

In einer früheren Arbeit[7] schlugen wir ein ultrarotspektroskopisches Analysenverfahren zur Gruppenanalyse gesättigter Kohlenwasserstoffe vor, das wir einleitend kurz zusammenfassen wollen.

Aus dem integralen Absorptionskoeffizienten $\left(B_{\mathrm{I}}\left[\frac{cm}{g}\right]\right)$ der CH_2-Pendelschwingung bei 720 cm^{-1} berechneten wir den Molanteil (x_{CH_2p}) paraffinischer Methylengruppen in einem Kohlenwasserstoff bzw. in einem Kohlenwasserstoffgemisch nach einer aus Messungen an Reinkohlenwasserstoffen[6] abgeleiteten Gleichung:

$$x_{CH_2p} = 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot B_{\mathrm{I}} \,. \tag{1}$$

Der Molanteil an Methylgruppen (x_{CH_3}) ergab sich aus dem maximalen Absorptionskoeffizienten $\left(a_{\mathrm{II}}\left[\frac{cm^2}{g}\right]\right)$ der symmetrischen CH_3-Deformationsschwingung bei 1380 cm^{-1}:

$$x_{CH_3} = 0{,}952 \cdot 10^{-3} \cdot a_{\mathrm{II}} - 0{,}0303 \,. \tag{2}$$

Die in dem Bandengebiet zwischen 1450 und 1470 cm^{-1} dem jeweiligen Molanteil an paraffinischen Methylen- ($B_{\mathrm{III}p}$) und an Methylgruppen ($B_{\mathrm{III}m}$) entsprechenden integralen Absorptionskoeffizienten waren:

$$B_{\mathrm{III}p} = 1{,}35 \cdot 10^4 \cdot x_{CH_2p} \tag{3}$$

und

$$B_{\mathrm{III}m} = 3{,}75 \cdot 10^4 \cdot x_{CH_3} \,. \tag{4}$$

Die Differenz zwischen dem integralen Absorptionskoeffizienten des gesamten Bandenkomplexes zwischen 1410 und 1510 cm^{-1} ($B_{\mathrm{III}g}$) und der Summe der nach (3) und (4) berechneten Werte ergab den Intensitätsanteil der naphthenischen Methylengruppen:

$$B_{\mathrm{III}n} = B_{\mathrm{III}g} - (B_{\mathrm{III}p} + B_{\mathrm{III}m}) \,. \tag{5}$$

* Herrn Prof. Dr. J. Goubeau zum 60. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet.

Aus B_{III_n} folgte der Molanteil dieser Gruppe zu:

$$x_{CH_2n} = 0{,}4975 \cdot B_{III_n} \cdot 10^{-4} . \tag{6}$$

Tertiäre CH-Gruppen und quartäre Kohlenstoffatome ergaben sich als Differenz:

$$x_{CH} = 1 - (x_{CH_2p} + x_{CH_2n} + x_{CH_3}) . \tag{7}$$

Bei der Ableitung und Auswertung einiger dieser Beziehungen setzten wir Mittelwerte ein, die wir durch zusätzliche Messungen stützen und gegebenenfalls auch korrigieren wollten. Über das Ergebnis dieser weiteren Untersuchungen (siehe auch [9]) und seine analytische Anwendung wollen wir im folgenden berichten.

Intensitätsmessungen

Das Bandenmaximum der Pendelschwingungen paraffinischer Methylengruppen verschiebt sich bekanntlich mit wachsender Kettenlänge von etwa 770 nach 720 cm^{-1}. In dem Spektrum eines Isoparaffins mit verschieden langen Ketten können also mehrere Banden nebeneinander auftreten. Wenn das Intensitätsinkrement einer Methylengruppe unabhängig von der Kettenlänge, d. h. auch von der Bandenlage wäre, könnte man den integralen Absorptionskoeffizienten eines breiteren Bandenbereiches, etwa von 675—825 cm^{-1} [2], messen und aus ihm mit Hilfe des konstanten Inkrements den Molanteil an Methylengruppen berechnen. Eine Entscheidung über die Berechtigung einer derartigen analytischen Auswertung wird aber dadurch erschwert, daß neben der Hauptbande längerer Ketten noch kurzwelligere Nebenbanden auftreten. Wahrscheinlich entsprechen sie den Pendelschwingungen verschiedener im flüssigen Zustand vorhandener Rotationsisomerer. Wir versuchten, die Intensität dieser Nebenbanden längerer Ketten zu ermitteln. Dazu planimetrierten wir in den Spektren von 16 in den vorangegangenen Arbeiten[6,7] untersuchten n-Paraffinen* den Bereich zwischen 690 und 810 cm^{-1} (B_{I-g}) sowie das Teilgebiet zwischen 690 cm^{-1} und dem Maximum der Hauptbande, dessen doppelter Wert der Intensität B_{I-l} entsprach. Die Division beider Größen durch den Molanteil der Methylengruppen ergab die Inkremente der integralen Absorptionskoeffizienten je Gramm dieser Gruppen:

$$(B_{I-g})_{CH_2} = 5{,}15 \cdot 10^3 \pm 0{,}3 \cdot 10^3 \tag{8a}$$

und

$$(B_{I-l})_{CH_2} = 3{,}17 \cdot 10^3 \pm 0{,}08 \cdot 10^3 . \tag{9a}$$

Bei der Berechnung von $(B_{I-g})_{CH_2}$ wurden die Werte des n-Hexans und des n-Tetradecans nicht berücksichtigt. Sie lagen in Übereinstim-

* Meßbedingungen: Perkin-Elmer 21 mit Spaltprogramm 880; Schwefelkohlenstoff- bzw. Tetrachloräthylen-Lösungen.

mung mit Literaturangaben um etwa 25% über dem Mittel. Für die Molanteile der CH_2-Gruppen in n-Paraffinen ab n-Pentan folgt dann nach (8a) und (9a):

$$x_{CH_2 l} = 0{,}194 \cdot 10^{-3} \cdot B_{I-g} \tag{10a}$$

und

$$x_{CH_2 l} = 0{,}315 \cdot 10^{-3} \cdot B_{I-l}\,. \tag{11a}$$

Für den Faktor in (10a) findet man einige Literaturangaben. Sie sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Angesichts der verschiedenen Integrationsgrenzen ist die Übereinstimmung befriedigend. Offensichtlich haben wir mit der Integrationsgrenze bei 690 cm^{-1} den langwelligen Bandenausläufer noch nicht vollkommen erfaßt. Aus technischen Gründen blieben wir jedoch bei unserer Grenze, deren Festlegung bei Einhaltung der Meßbedingungen analytisch unwesentlich ist. Ein von Jones[5] angegebenes Inkrement des Extinktionskoeffizienten der Bande bei 720 cm^{-1} stimmt ebenfalls gut mit einem früher[6] mitgeteilten Wert überein.

Tabelle 1
Integrale Absorptions-Koeffizienten im Bereich der CH_2-Pendelschwingungen

Autor	Integraler Absorptionskoeffizient ($\times 10^3$)	Integrationsgrenzen (cm^{-1})
Francis[2]	0,232	680/790
Hastings[3]	0,200	700/800
Hughes[4]	0,198	690/810
Luther[6]	0,265	670/825
Diese Arbeit	0,194	690/810

In gleicher Weise werteten wir die Spektren von 10 ebenfalls schon früher untersuchten Isoparaffinen aus. Da die Frequenz der Pendelschwingung erst bei der Butylgruppe annähernd die Lage der von uns gesondert vermessenen Hauptbande langkettiger n-Paraffine erreicht, berücksichtigten wir bei der Berechnung von B_{I-l} für den Molanteil der CH_2-Gruppe nur die Gruppen, die in Butyl- und längeren Ketten standen. Bei der Bestimmung von B_{I-g} war dagegen der Molanteil aller Methylengruppen einzusetzen.

Wir fanden auf diese Weise:

$$(B_{I-g})_{CH_2} = 5{,}58 \cdot 10^3 \tag{8b}$$

und

$$(B_{I-l})_{CH_2} = 3{,}27 \cdot 10^3\,; \tag{9b}$$

sowie daraus für Ketten mit $n \geqslant 3$ CH_2-Gruppen:

$$x_{CH_2 l} = 0{,}179 \cdot 10^{-3}\, B_{I-g}\,; \tag{10b}$$

$$x_{CH_2 l} = 0{,}306 \cdot 10^{-3}\, B_{I-l}\,. \tag{11b}$$

Die Erhöhung von $(B_{I-g})_{CH_2}$ um etwa 10% gegenüber dem Mittelwert für n-Paraffine dürfte mit der Wahl der Integrationsgrenzen zusammenhängen. Bei den kürzeren Ketten der untersuchten Isoparaffine rückt das Schwergewicht der Banden nach höheren Wellenzahlen.

Aus beiden Meßreihen folgt durch Quotientenbildung von (8a) und (9a) bzw. (8b) und (9b), daß unter unseren Meßbedingungen rund 40% der Gesamtintensität von CH_2-Pendelschwingungen in Ketten mit drei und mehr benachbarten CH_2-Gruppen nicht durch die Hauptbande erfaßt werden, sondern auf Nebenbanden verteilt sind.

Der integrale Absorptionskoeffizient der Methylengruppen in Ketten mit einer Gliederzahl $\leqslant 3$ (B_{I-k}) ergibt sich aus den vorliegenden Meßwerten und unter Berücksichtigung der kurzwelligen Banden der CH_2-Pendelschwingungen als

$$B_{I-k} = B_{I-g} - 1.7\, B_{I-l}\,. \tag{12}$$

Die Auswertung der Spektren uns zur Verfügung stehender Isoparaffine mit Äthyl- oder n-Propylgruppen sowie einiger nachhydrierter Propylen- und Butylenpolymerisate lieferte einen Mittelwert:

$$(B_{I-k})_{HC_s} = 5{,}1 \cdot 10^3\,, \tag{13}$$

so daß der Molanteil nach

$$x_{CH_s k} = 0{,}196 \cdot 10^{-3}\, B_{I-k} \tag{14a}$$

berechnet werden kann.

Ein Vergleich mit (10a) zeigt, daß das Inkrement des integralen Absorptionskoeffizienten je Gramm CH_2-Gruppen unabhängig von der Kettenlänge ist. Bei unseren Analysen rechneten wir daher mit der Gleichung

$$x_{CH_s k} = 0{,}194 \cdot 10^{-3}\, B_{I-k}\,. \tag{14b}$$

Deformationsschwingungen der Methylgruppe

Zur Bestimmung von Methylgruppen ist die Bande der symmetrischen CH_3-Deformationsschwingung um 1380 cm^{-1} am geeignetsten. Die Art ihrer Auswertung ist bei den einzelnen Autoren verschieden. Hastings u. Mitarb.[3] sowie Hughes u. Martin[4] arbeiteten mit den integralen Extinktionen (B_{II}). Dabei stellten die letztgenannten Autoren Unterschiede in den Werten für isolierte Methylgruppen, für mehrere („kumulierte") CH_3-Gruppen an einem Kohlenstoffatom und für Methylgruppen an Naphthenringen („Ringgruppen") fest. Francis[2] vertrat die Ansicht, es sei günstiger, den maximalen Absorptionskoeffizienten (a_{II}) zu verwenden, da bei ihm kein Inkrementsunterschied zwischen isolierten und Ringgruppen aufträte. Substanzen mit kumulierten Gruppen untersuchte er nicht. Er war der Meinung, sie seien im Erdöl nicht in nennenswerten Mengen vorhanden.

Wir konnten seine Ergebnisse über die Konstanz von a_{II} für die von ihm gemessenen Kohlenwasserstoffe bestätigen und erhielten in guter

Tabelle 2. *Gemessene und berechnete Werte der Bande bei 1380 cm^{-1} für Substanzen mit kumulierten Methylgruppen*

Substanz (d = 500 μ)	Molanteile		maximale Absorptionskoeffizienten [10^2 cm^2/g]			Inkrement [10^2 cm^2/g] $(a''_{II})_{CH_3}$
	x'_{CH_3}	x''_{CH_3} *	a_{11}	a'_{II} nach (2a)	a''_{II} nach (15)	
2-Methylnonan	0,106	0,212	2,85	1,43	1,42	0,67
2-Methyldecan	0,096	0,192	2,41	1,33	1,08	0,56
2-Methylundecan	0,088	0,176	2,35	1,15	1,20	0,68
2-Methyltridecan	0,076	0,152	2,04	1,12	0,92	0,61
2-Methyltetradecan	0,071	0,142	2,02	1,06	0,96	0,68
2-Methylhexadecan	0,063	0,126	1,81	0,97	0,96	0,77
2-Methyloctadecan	0,056	0,112	1,60	0,94	0,66	0,59
2-Methyleicosan	0,051	0,102	1,40	0,85	0,55	0,54
2,21-Dimethyldocosan	—	0,178	2,07	0,32	1,75	0,98
2,6-Dimethyloctan	—	0,423	3,63	0,32	3,31	0,78

* ′ und ″ = Kennzeichnung isolierter bzw. kumulierter Methylgruppen.

Übereinstimmung mit ihm und JONES[5] die schon in Gl. (2) wiedergegebene Beziehung. Das additive Glied dieser Gleichung korrigiert in erster Näherung die Bandenüberlagerung durch CH_2-Schwingungen.

Anschließend spektroskopierten wir aber auch eine Reihe in 2-Stellung methylverzweigter Paraffine.* In ihren Spektren tritt neben der Bande bei 1380 cm^{-1} (ν_1) eine zweite bei 1365 cm^{-1} (ν_2) auf. Beide Banden überlagern sich gegenseitig und erschweren dadurch die quantitative Auswertung.

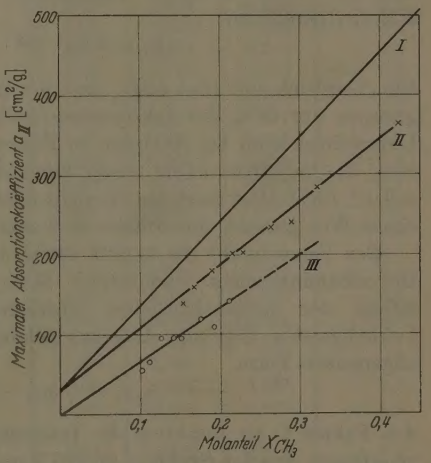


Abb. 1. Maximale Absorptionskoeffizienten der Methylbande in Abhängigkeit von dem Molanteil: *I* a_{II} n-Paraffine, *II* a'_{II} 2-Methylparaffine, *III* a''_{II} kumulierter Methylgruppen

Die bei 1380 cm^{-1} gemessenen, in Tab. 2 angegebenen maximalen Absorptionskoeffizienten sind kleiner als in n-Paraffinen mit dem gleichen Molanteil an isolierten Methylgruppen, wie der Vergleich in Abb. 1 zeigt.

* Für die Überlassung dieser Substanzen danken wir Herrn Prof. Dr. E. TERRES † auch an dieser Stelle noch einmal.

Eine nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate durch die Meßpunkte gelegte Gerade hat den gleichen Ordinatenschnittpunkt wie die entsprechende Gerade der a'_{II}-Werte für Paraffine mit isolierten Methylgruppen, die nach (2) durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$a'_{II} = 1{,}05 \cdot 10^3 \cdot x'_{CH_3} + 31{,}8 \,. \tag{2a}$$

Um zu dem a''_{II}-Wert kumulierter CH_3-Gruppen in 2-methyl-verzweigten Paraffinen bei 1380 cm^{-1} zu gelangen, muß man von dem gemessenen a_{II}-Wert a'_{II} nach (2a) abziehen. Demnach gilt:

$$a''_{II} = a_{II} - 1.05 \cdot 10^3 \cdot x'_{CH_3} - 31{,}8 \,. \tag{15}$$

Die mit (15) berechneten a''_{II}-Werte ergeben nach Division durch x''_{CH_3} die in der letzten Spalte der Tab. 2 angegebenen Inkremente für den maximalen Absorptionskoeffizienten $(a''_{II})_{CH_3}$ bei 1380 cm^{-1}. Mit dem Mittelwert

$$(a''_{II})_{CH_3} = 0{,}65 \cdot 10^3 \pm 0{,}079 \cdot 10^3 \tag{16}$$

folgt für die in Abb. 1 dargestellte Abhängigkeit der a''_{II}-Werte bei 1380 cm^{-1} vom Molanteil kumulierter Methylgruppen x''_{CH_3} in den 2-Methylparaffinen:

$$a''_{II} = 0{,}65 \cdot 10^3 \cdot x''_{CH_3} \,. \tag{17}$$

Ein Vergleich mit (2a) zeigt, daß das Inkrement kumulierter Methylgruppen nur 62% des Inkrementes isolierter Gruppen beträgt. Dieser Unterschied kann bei Analysen zu Fehlern führen. Obwohl er bei Erdölen, die verhältnismäßig wenig kumulierte Methylgruppen enthalten sollen[2], nicht allzu stark ins Gewicht fallen dürfte, haben wir doch nach einem Weg gesucht, ihn erfassen und ausschalten zu können.

Der Versuch, für die bereits erwähnte Bande ν_2 bei 1365 cm^{-1} ein Intensitätsinkrement kumulierter Methylgruppen abzuleiten, führte infolge der unübersichtlichen Überlagerungsverhältnisse zu keinem befriedigenden Ergebnis. Dagegen gelang es, für Gleichung (2) in der allgemeinen Form

$$x_{CH_3} = C\,(a_{II} - k)$$

den Faktor C als Funktion des Intensitätsverhältnisses $a_{II}/a_{1365} = Q_{II}$ zu erfassen. Aus den Spektren von 26 2-methyl-substituierten Paraffinen, die uns nach eigenen Messungen und als Literaturdaten[1] zur Verfügung standen, ergab sich für $Q_{II} < 1{,}5$

$$C = (1{,}5\,Q_{II} - 0{,}4) \cdot 10^{-3} \tag{18}$$

und $k = 0$.

Danach folgt mit dem maximalen Absorptionskoeffizienten a_{II} bei 1380 cm^{-1}:

$$x_{CH_3} = a_{II} \cdot 10^{-3}\,(1{,}5\,Q_{II} - 0{,}4) \,. \tag{19}$$

Die nach (19) berechneten Molanteile x_{CH_3} sind mit den zugehörigen a_{II}- und Q_{II}-Werten für die gemessenen Isoparaffine in Tab. 3 zusammengestellt, und mit den theoretischen x_{CH_3}-Werten verglichen. Die Übereinstimmung erscheint uns befriedigend.

Auch Paraffine ohne kumulierte Methylgruppen absorbieren an der Flanke ihrer Bande 1380 cm^{-1} bei der Wellenzahl 1365 cm^{-1}. Die Q_{II}-

Tabelle 3. *Theoretische und nach Gl. (19) berechnete Molanteile von Methylgruppen in Isoparaffinen mit kumulierten Methylgruppen*

Substanz	maximale Absorptionskoeffizienten bei 1380 cm^{-1} a_{II} (10^2)	Intensitätsverhältnis a_{II}/a_{1365}	Molanteil		Differenz [%]
			CH_3 theoretisch	x_{CH_3} [nach (19)]	
2-Methylbutan	3,90	1,34	0,625	0,628	+ 0,5
2-Methylhexan	3,18	1,18	0,450	0,436	− 3,1
2-Methylheptan	3,18	1,07	0,395	0,385	− 2,6
2-Methyloctan	3,54	0,94	0,352	0,358	+ 1,7
2-Methylnonan	3,10	0,97	0,317	0,327	+ 3,2
2-Methyldecan	2,38	0,99	0,288	0,259	− 9,4
2-Methylundecan	2,35	1,02	0,264	0,266	+ 0,8
2-Methyltridecan	1,98	1,06	0,225	0,236	+ 4,9
2-Methyltetradecan	2,02	0,97	0,214	0,213	− 0,5
2-Methylhexadecan	1,80	1,03	0,189	0,206	+ 9,0
2-Methyloctadecan	1,60	1,02	0,169	0,142	− 16,0
2-Methyleicosan	1,40	1,05	0,153	0,151	− 1,3
2,3-Dimethylpentan	4,24	1,24	0,600	0,619	+ 3,2
2,4-Dimethylpentan	5,44	0,95	0,600	0,558	− 7,0
2,3-Dimethylhexan	4,23	1,02	0,526	0,478	− 9,1
2,5-Dimethylhexan	5,49	0,87	0,526	0,500	− 5,2
2,6-Dimethyloctan	3,63	1,07	0,422	0,443	+ 5,0
2,21-Dimethyldocosan	2,07	0,72	0,178	0,143	− 19,6
2,4-Dimethylundecan	2,80	1,06	0,326	0,333	+ 2,2
2,4-Dimethyldodecan	2,58	1,10	0,303	0,323	+ 6,6
2,4-Dimethyltridecan	2,41	1,10	0,284	0,301	+ 6,0
2,4-Dimethyltetradecan	2,18	1,10	0,264	0,273	+ 3,4
2,4-Dimethylpentadecan	2,14	1,08	0,248	0,261	+ 5,2
2,4-Dimethylhexadecan	1,97	1,05	0,236	0,232	− 1,7
2,4-Dimethylheptadecan	1,96	1,04	0,224	0,227	+ 1,3
2,4-Dimethyloctadecan	1,87	1,04	0,212	0,217	+ 2,4

Werte liegen aber bei den von uns bisher untersuchten Verbindungen bis zum C_{30}-Bereich über 1,5. Nach diesen Ergebnissen scheint daher folgender Analysenweg zur Bestimmung des Molanteils von Methylgruppen empfehlenswert zu sein:

a) Bestimmung des Intensitätsverhältnisses

$$Q_{II} = E_{II}/E_{1365} = a_{II}/a_{1365}$$

b) Berechnung des Molanteils der Methylgruppen

α) für $Q_{II} > 1{,}5$ nach Gl. (2)

β) für $Q_{II} < 1{,}5$ nach Gl. (19)

Methylen-Deformationsschwingungen

Für den Bereich III (1410—1510 cm^{-1}) zeigten Messungen an den im vorigen Abschnitt genannten 2-Methylparaffinen, daß kein merklicher Unterschied zwischen dem Inkrement des integralen Absorptionskoeffizienten isolierter Methylgruppen (B_{IIIm}), wie er durch (4) festgelegt ist, und dem Inkrement kumulierter Methylgruppen besteht.

Die Gruppenanalyse gesättigter Kohlenwasserstoffe

Gesamtanalyse. Durch die vorstehend angegebenen Ergebnisse wurde das früher von uns angegebene Analysenverfahren[7] in einigen Punkten

Tabelle 4. *Übersicht über die zur Analyse gesättigter Erdölfraktionen notwendigen Messungen und Rechnungen*

Bestimmung Molanteil X_{CH_n}		Meßwert		Berechnung nach Gleichung	Standardabweichung der Inkremente [%]
Gruppe	Bindungsart	Absorptionskoeffizient	Bereich [cm^{-1}]		
$> CH_2$/l	paraffin. $\geqslant C_3$	integral B_{II}	690/810	(11a)	$\pm$ 4,5
$> CH_2$/k	paraffin. $\leqslant C_2$	integral B_{II}	690/810	[12]* (14b)	$\pm$ 4,5
$-CH_3$	isoliert	maxim. a'_{II}	1380	[$Q_{II} > 1,5$] (2)	$\pm$ 4,0
$-CH_3$	kumuliert	maxim. a''_{II}	1380 1365	[$Q_{II} < 1,5$] (19)	
$> CH_2$	naphthenisch	integral B_{IIIg}	1410/1510	[3] [4] [5] (6)	$\pm$ 5,0
$\geqslant CH$, $\geqslant C$	paraffinisch u. naphthenisch			(7)	

* [ ] = Hilfsrechnung, ( ) = Endrechnung.

ergänzt. Tab. 4 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die analytische Auswertung der Meßwerte.

Näherungsverfahren. Das oben beschriebene Analysenverfahren führt zwar zu detaillierten Aussagen, erfordert aber auch einen verhältnismäßig großen Aufwand. Wir suchten daher nach Möglichkeiten, über einfachere Messungen und Rechnungen zu Analysenwerten zu gelangen, die besonders bei technischen Problemen ausreichende Aussagen gestatten.

Verhältnisse der Bandenintensitäten von Methyl- und Methylengruppen

Aus den Spektren von etwa 90 reinen Kohlenwasserstoffen mit Alkylgruppen bestimmten wir die Verhältnisse der maximalen Bandenextinktionen bei 1380 und 720 cm^{-1}, $Q_p = E_{1380}/E_{720}$, über der Basislinie von 650—1700 cm^{-1}. Die Abhängigkeit dieser Werte von den Quotienten der zugehörigen Molanteile, $Q_x = x_{CH_3}/x_{CH_2}$*, läßt sich im untersuchten Bereich $0{,}05 \leqslant Q_x \leqslant 0{,}8$ durch folgende Gleichung beschreiben:

$$Q_p = 4{,}1 \cdot Q_x + 0{,}37\ (\pm\ 0{,}07)\,. \tag{20}$$

Für Q_x folgt daraus:

$$Q_x = 0{,}244 \cdot Q_p - 0{,}0902\,. \tag{21}$$

Die Werte für 2-Methylparaffine liegen durch den Einfluß der kumulierten Methylgruppen an der unteren Grenze der Standardabweichung. An der oberen Grenze liegen sie bei Verbindungen mit Butylgruppen, deren Bandenmaxima bei der gewählten Meßfrequenz nicht immer erfaßt werden. Gute Kompensation der Strahlengänge und Streulichtfreiheit sind notwendig, um Einflüsse von Untergrundverschiebungen möglichst weitgehend auszuschalten. Prüfungsanalysen von Mischungen mehrerer Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Struktur zeigten Abweichungen zwischen theoretischen und gefundenen Werten bis zu 3%.

Analysen gesättigter Fraktionen an Silicagel getrennter Mineralöle mit Molgewicht über 300 führten zu keiner befriedigenden Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen vollständiger Gruppenanalysen und den nach (21) ermittelten Q_x-Werten. Sie ergab sich aber durch eine Korrektur des additiven Gliedes in (21):

$$Q_x = 0{,}244 \cdot Q_p - 0{,}207\,. \tag{22}$$

(22) fanden wir für den Bereich $0{,}35 \leqslant Q_x \leqslant 1{,}1$. In den analysierten Ölfraktionen müssen verhältnismäßig viel kurze Ketten vorliegen, deren Bandenintensität durch die Messung bei 720 cm^{-1} nicht voll erfaßt wird, so daß in ihren Spektren Q_p bei gleichem Q_x größer ist als in den Spektren langkettiger Alkyle. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß nach den Analysenresultaten vollständiger Gruppenanalysen berechnete Q_x-Werte um so stärker von den nach (22) ermittelten abwichen, je größer die Anteile kurzer Ketten waren. Abschließend sei darauf hingewiesen, daß Q_p einen Anhaltspunkt über die Verzweigung des langkettigen paraffinischen Anteils eines Kohlenwasserstoffes oder eines Kohlenwasserstoffgemisches gibt, wenn man den gemessenen Wert bei bekanntem mittleren Molgewicht der Probe (M_s) mit dem Q_p°-Wert eines n-Paraffins mit dem

* Für CH_2-Ketten mit $\geqslant 3$ Methylengruppen.

gleichen Molgewicht (M_p) vergleicht, den man nach

$$Q_p^\circ = 0{,}257 + \frac{170}{M_p} \tag{23}$$

berechnet. Ohne Kenntnis der Anteile an kurzen Ketten und Cycloparaffinen kann man Q_p aber nicht uneingeschränkt zur Charakterisierung der Gesamtverzweigung verwerten.

Bei der Analyse von Mineralölen gestattet die Kenntnis von Q_p eine Abschätzung des naphthenischen Anteils einer Fraktion gesättigter Kohlenwasserstoffe, wie der nächste Abschnitt zeigen soll.

Beziehungen zwischen Verzweigung und Naphthenanteil in Mineralölen

Williams[12] fand für verschiedene Öle, daß ihre aus Kernresonanzspektren bestimmten Verzweigungsgrade den massenspektrometrisch gefundenen Naphthengehalten proportional seien. Wir prüften daher an den uns zur Verfügung stehenden gesättigten Fraktionen von Mineralölen, ob eine derartige Beziehung auch bei ihnen festzustellen sei. Dabei ergab sich eine prinzipielle Schwierigkeit. Durch den nach (7) ermittelten Molanteil tertiärer und quartärer C-Atome (x_{CH}) werden sowohl paraffinische als auch naphthenische Gruppen erfaßt. Wir sind nach Untersuchungen, die an anderer Stelle[8] ausführlich beschrieben werden sollen, der Ansicht, daß der größere Teil von x_{CH} naphthenischen Gruppen entspricht; eine quantitative Aufteilung scheint uns aber noch nicht ohne Voraussetzungen möglich zu sein, deren Berechtigung weiter geprüft werden sollte. Daher sind wir von einem Vergleich nach unserem Analysenverfahren direkt bestimmbarer Meßwerte ausgegangen, die den Verzweigungsgrad durch Q_p einerseits und den Naphthenanteil durch $(x_n + x_{CH})$ andererseits mit den bereits erwähnten Einschränkungen charakterisieren.

Für etwa 40 über Silicagel abgetrennte Fraktionen der im Molgewichtsbereich 300—500 liegenden, gesättigten Anteile von Ölen verschiedener Provenienz fanden wir folgende Beziehungen zwischen den genannten Werten:

$$\log Q_p = 1{,}96 \cdot (x_n + x_{CH}) - 0{,}25 \tag{24}$$

bzw.

$$100 \cdot (x_n + x_{CH}) = x_{NC} = 12{,}75\,[4\,(\log Q_p) + 1];\ [\%] \tag{25}$$

Ein Vergleich zwischen den nach der n-d-M-Methode[10,11] berechneten Naphthen- (Prozent C_N) und den nach (25) bestimmten x_{NC}-Werten führte zu dem Ergebnis, daß C_N in Ölen mit wenig kurzen Ketten ($x_{CH_3 k} \to 0$) im Mittel um 3,2% tiefer lag als x_{NC}; wenn wir nach unseren Verfahren $x_{CH_3 l}$-Werte $< 0{,}34$ fanden, stieg der Unterschied über 10%. Starke Verzweigungen, die sich durch Rückgang von $x_{CH_3 l}$ und Anstieg

von x_{CH_2k} bemerkbar machen, werden durch die n-d-M-Analyse nicht erfaßt, so daß die Zunahme durch diese Methode bedingt sein dürfte. Nach (25) sollte in Mineralölfraktionen höheren Molgewichtes x_{NC} Null werden, wenn Q_p gegen 1 oder Q_x nach (22) gegen 0,037 geht. Die von uns bisher analysierten Fraktionen hatten Q_p-Werte über 2, so daß wir (25) bei tieferen Werten noch nicht prüfen konnten.

Mit befriedigender Näherung kann man also durch Bestimmung von Q_p und a_{II} in Mineralölfraktionen gesättigter Komponenten die Anteile x_{CH_3}, $x_n + x_{CH}$ und als Differenz gegen 1 auch $x_{CH_2l} + x_{CH_2k}$ abschätzen. Über die Anwendung dieses Näherungsverfahrens werden wir an anderer Stelle[8] berichten.

Zusammenfassung

In Fortsetzung früherer Untersuchungen über die molekülspektroskopische Analyse von Mineralölfraktionen wurden Gleichungen angegeben, nach denen folgende Molanteile berechnet werden können:

1. Methylengruppen in Ketten $\geqslant C_4$ (x_{CH_2l}) aus dem integralen Absorptionskoeffizienten der CH_2-Pendelschwingungen zwischen 690 und 810 cm^{-1}.

2. Methylengruppen in Ketten $\leqslant C_3$ (x_{CH_2k}) aus dem integralen Absorptionskoeffizienten im gleichen Bereich.

3. Methylgruppen (x_{CH_3}) aus den maximalen Absorptionskoeffizienten bei 1380 und 1365 cm^{-1}.

4. Methylengruppen in Naphthenen (x_{CH_2n}) aus dem integralen Absorptionskoeffizienten der CH_2-Deformationsschwingungen zwischen 1410 und 1510 cm^{-1}.

5. Tertiäre und quartäre C-Atome (x_{CH}) aus der Differenz der Summe obiger Werte gegen Eins.

Ferner wurde gezeigt, daß mit befriedigender Näherung aus dem Intensitätsverhältnis der Banden bei 1380 und 720 cm^{-1} (Q_p) der Verzweigungsgrad von Alkylketten $\geqslant C_4$ und der Anteil an Naphthenen abgeschätzt werden kann.

Für Förderung dieser Arbeit durch Sachmittel danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Niedersächsischen Wirtschafts- und Verkehrsministerium.

Literatur

[1] American Petroleum Institute, Research Project 44, Catalogue of Infrared Data. — [2] Francis, S. A.: Analyt. Chemistry 25, 1466 (1953). — [3] Hastings, S. H., A. T. Watson, R. B. Williams u. J. A. Anderson jr.: Analyt. Chemistry 24, 612 (1952); vgl. diese Z. 142, 285 (1954). — [4] Hughes, R. H., u. R. J. Martin: Tagung Amer. Petrol. Inst., New Orleans, Febr. 1957. — [5] Jones, R. N.: Spectrochim. Acta 9, 235 (1957). — [6] Luther, H., u. G. Czerwony: Z. physik. Chem. (N. F.) 6, 286 (1956). — [7] Luther, H., u. H. H. Oelert: Angew. Chem. 69, 261 (1957). — [8] Luther, H., u. H. H. Oelert: Erdöl u. Kohle (im Druck). — [9] Oelert, H. H.:

Dissert. Braunschweig 1958. — [10] van Nes, K., and K. A. van Westen: Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1951. — [11] Waterman, H. I.: Correlation between Physical Constants and Chemical Structure, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1958. — [12] Williams, R. B.: Vortrag auf der Tagung des Amer. Petrol. Inst., New Orleans, 8. 2. 1957.

Prof. Dr. H. Luther, Institut für Brennstoffchemie und Brennstofftechnik der Bergakademie Clausthal/Harz, Clausthal-Zellerfeld 1, Erzstraße 22

Electrochemical Laboratory, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Amperometric Ascorbimetric Determination of Cerium(IV) and Iron(III) with two Polarized Electrodes

By

D. Singh, Asha Varma and V. S. Agarwala

With 2 Figures in the Text

(Received February 22, 1961)

Both cerium and iron possess only two oxidation states and therein lies one great advantage of cerium(IV) and iron(III) as analytical reagents that they are cleanly reduced to one product without the possibility of side reactions. Ascorbic acid is a mild reducing agent and the instability of its solution in air has, for a long time, prevented the wider use of this reagent in analytical practice. With the aid of stabilizers which ward off the oxidation of ascorbic acid by atmospheric oxygen, titrations can be carried out in open vessels; this establishes the superiority of this useful reagent over other reducing agents such as trivalent titanium, and divalent chromium and tin. Ascorbic acid is, thus, widely used in redox titrations[1,3,5,7,9,13]. This acid is also oxidised at the rotating platinum microelectrode[17], and has been used as a reducing agent for the amperometric determination of many oxidants[10,16,19]. In a recent study in these laboratories, it been has shown that tetravalent cerium can be successfully titrated in presence of trivalent iron against ascorbic acid in higher acid concentration with respect to sulphuric acid at the rotated platinum electrode.

This paper reports the results of amperometric titrations of cerium(IV) and iron(III) separately and also present together in their mixture at constant voltage with two bright platinum wire electrodes using standard ascorbic acid solution as titrant. The qualitative interpretation of this method has been advanced by Delahay[4], and recently quantitative treatments have been developed by several authors[2,6,11,14].

Experimental and Results

All chemicals, unless otherwise stated, were of analytical reagent grade. *Ceric sulphate* used for the preparation of stock solution was Merck's extrapure product; the solution was prepared in 2.0 M sulphuric acid and allowed to stand for about two days before it was standardized potentiometrically against Mohr's salt of divalent iron. The stock *solution of ferric alum* in 0.1 M sulphuric acid was standardised either iodometrically or by stannous chloride method for determination of ferric iron[15]. The test solutions usually 20 ml for these estimations were obtained after appropriate and accurate dilution of stock solutions with conduct-

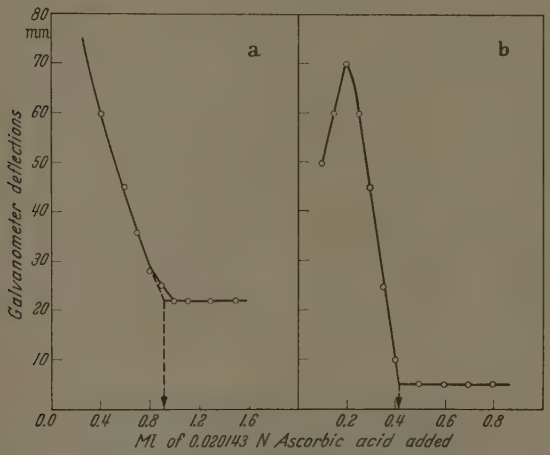


Fig. 1. Amperometric titrations of (a) 2.5405 mg of cerium(IV) and (b) 0.449 mg of iron(III) with two polarized electrodes

ance water and the proper adjustment of desired acid concentration. *Ascorbic acid solution* was prepared by dissolving the weighed quantity of acid sold for medical purposes in 500 ml volumetric flask and adding a few ml of 25 per cent formic acid as stabilizer. The standard ascorbic acid solutions were obtained by accurate dilution of a more concentrated stock solution which had been standardized iodimetrically every day before use.

Amperometric titrations, at constant voltage with two platinum electrodes, were carried out with a circuit similar to that described by Foulk and Bawden[8], and Stone and Scholten[18]; the external applied potentials for the determination of tetravalent cerium and trivalent iron were 0.2 and 0.1 volt respectively. The titration vessel was a 100 ml beaker fitted tightly with rubber stopper with holes for the two electrodes, nitrogen inlet and outlet, glass stirrer and burette; the cell was placed in a water thermostat, the temperature of which was maintained at $50 \pm 1.0°$ C. The titrant was added from a 2 ml semimicro-burette with 0.01 divisions. The current through the cell was measured as usual with a galvanometer, and the solution had been stirred uniformly during titration. It was found that there was a considerable tendency for the galvanometer to drift to lower values after each addition of the reagent. Accordingly, readings were taken at uniform intervals (usually one minute) after each addition of the titrant.

Equivalence point was found by the usual plot of the galvanometer deflexions against the volume of titrant added. A few typical titration curves are shown in Fig. 1. The end points are quite reproducible, and test solutions containing the same amount of element were titrated at least twice for the concordant results. The results of these titrations for the determination of cerium(IV) and iron(III) present in various samples are summarized and recorded in Tables 1 and 2 respectively.

Table 1. *Amperometric Ascorbimetric Determination of Cerium(IV) with two Polarized Electrodes*

Volume of titration mixture = 20.0 ml

Initial millimolar concentration of the titrate (approx.)	Amount of Ce^{IV} in mg		Experimental error %
	Taken	Found	
4.16	11.658	11.668	+ 0.09
2.08	5.829	5.807	— 0.37
1.04	2.915	2.909	— 0.21
0.42	1.166	1.158	— 0.69
0.21	0.5829	0.5861	+ 0.55
0.91	2.5405	2.5405	± 0.00

Table 2. *Amperometric Ascorbimetric Determination of Iron(III) in Ferric Alum with two Polarized Electrodes*

Volume of the titration mixture = 20.0ml

Initial millimolar concentration of the titrate (approx.)	Amount of Fe^{III} in mg		Experimental error %
	Taken	Found	
13.60	20.384	30.170	— 0.72
6.80	15.192	15.085	— 0.72
3.40	7.596	7.660	+ 0.84
1.36	3.038	3.044	+ 0.20
0.68	1.519	1.528	+ 0.60
0.34	0.7596	0.7596	± 0.00
0.20	0.449	0.450	+ 0.01

The successive determinations of Ce^{IV} and Fe^{III} present together in test solutions were carried out with special care in the present investigations. It is observed that the acidity of the solution has an important bearing on the experimental results, and good results are obtained in higher acid concentration; since in this medium ascorbic acid shows specificity of its reducing action. The normal redox potential of ascorbic acid is 0.4 volt and increases with the increase of acidity of solution. Its value in 1.0 M sulphuric acid as supporting electrolyte, is about 1.2 volt. We, thus, succeeded in warding off the reduction of trivalent iron in 2.5 M sulphuric acid and the reaction rate of this reduction is so slow that hardly any iron is reduced even on heating. Under these conditions cerium(IV) reacts with ascorbic acid and good results for amperometric titrations are obtained at 50° C.

Tetravalent cerium has, thus, been successfully titrated at 200 mV with two polarized electrodes against standard ascorbic acid. After completion of the reduction of cerium corresponding to the stoichiometric reaction of this constituent, as established by a fall in galvanometer deflexion to a constant value, 6 N ammonium hydroxide was added to the titration mixture till a reddish brown precipitate of ferric hydroxide appeared; which was then dissolved in 0.2 M sulphuric acid by dropwise addition of the acid. The resulting solution was heated to 60° C for about five minutes; it was cooled and adjusted to p_H 1.5. The mixture was then titrated again at 50° C with polarized electrodes at 100 mV against the standard ascorbic

acid solution until the galvanometer deflection approached a constant value in the vicinity of zero. Ascorbic acid only reduces trivalent iron in weakly acid media and the best results are obtained at p_H 1.5. Experiments were repeated several times for concurrent results.

It has been found that platinum electrodes became inert after a few experiments and did not yield satisfactory results. Therefore, these electrodes were well cleaned before use and some time after every experiment particularly while titrating trivalent iron. As suggested by KOLTHOFF and NIGHTINGALE[12] the electrodes were given pretreatment for a fresh coating of a unimolecular oxide film dipping them

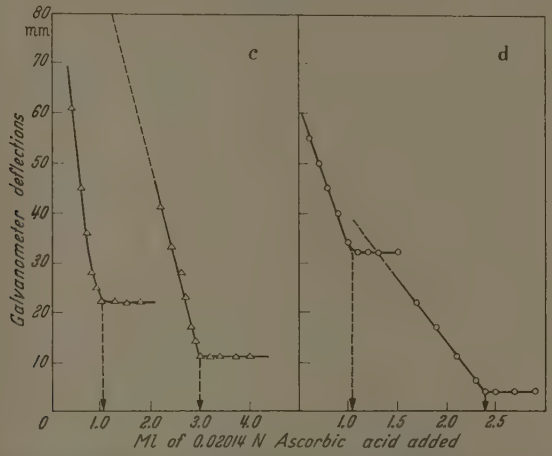


Fig. 2. Amperometric Titrations of (c) 2.989 mg Ce^{IV} and 2.193 mg Fe^{III} and (d) 2.963 mg Ce^{IV} and 1.518 mg Fe^{III} present together in solution with two platinum electrodes

in ferric solution for some time and used after washing them with conductance water. Electrodes were kept in distilled water after completion of the experiments.

Table 3. *Amperometric Ascorbimetric Determination of Cerium(IV) and Iron(III) present together in Solution*

Volume of the titration mixture = 10 ml

Amount of Ce, in mg			Amount of Fe, in mg		
Taken	Found	Diff.	Taken	Found	Diff.
5.829	5.834	+ 0.005	15.192	15.205	+ 0.013
2.914	2.902	− 0.012	7.596	7.614	+ 0.018
2.914	2.895	− 0.019	4.558	4.577	+ 0.019
1.749	1.760	+ 0.011	3.028	3.015	− 0.013
5.829	5.841	+ 0.012	4.558	4.542	− 0.016
2.914	2.926	+ 0.012	15.192	15.213	+ 0.021
1.749	1.756	+ 0.007	7.596	7.586	− 0.010
11.658	11.668	+ 0.010	3.028	3.028	± 0.00
2.898	2.900	+ 0.002	2.193	2.193	± 0.00
2.963	2.960	− 0.003	1.518	1.515	− 0.003

Graphical method was employed to determine the equivalence point of these estimations as in Fig. 2; and results of the successive determinations of Ce^{IV} and Fe^{III} in various mixtures are recorded in Table 3.

Discussion

The normal oxidation-reduction potential of the system Ce^{4+}/Ce^{3+}, $E_0 = 1.61$, and in 2.0 M sulphuric acid, $E_0 = 1.41$, depends to a small extent on acidity. The normal redox potential of the couple, Fe^{3+}/Fe^{2+} $E_0 = 0.76$, the redox potential of ascorbic acid is highly dependant on the acidity of the solution. Consequently ascorbic acid can be used for the quantitative determination of tetravalent cerium in 2.5 M sulphuric acid in presence of trivalent iron; since the latter is only reduced in weakly acid solution preferrably at p_H 1.5. Thus the conditions for estimations of both the elements have been established.

In the present investigations a reversible couple, ceric-cerous or ferric-ferrous, is being titrated amperometrically by an irreversible system. Before the end point both the components of the reversible couple are present in the solution,and an appreciable current would flow through the cell, which is reduced somewhat since there is concentration polarization at the electrode. With further addition of titrant, the concentration of Ce^{IV} or Fe^{III}, as the case may be, diminishes rapidly and thus there occurs a rapid decrease in galvanometer deflexion. At the equivalence point and thereafter, there would be hardly any ceric or ferric ion left in the solution, and the limiting current for the couple, Ce^{4+}/Ce^{3+} or Fe^{3+}/Fe^{2+}, is virtually zero. Both components of the system, dehydroascorbic acid-ascorbic acid are present in the solution, but practically no current flows through the titration cell since it is irreversible. The current is solely controlled by the electrical resistance of the circuit, and under these conditions it would be of the order of a few microamperes. The corresponding titration curves have the shape as shown in Figs. 1 and 2. Results computed are reproducible, accurate and precise within ± 1.0 per cent.

The method is quick and has the advantage of its simplicity in technique, and primarily of an improved accuracy of results.

Summary

Amperometric ascorbimetric determinations of cerium(IV) and ferric iron have been carried out at 50°C with two polarized electrodes at 200 and 100 mV respectively. The results obtained are fairly accurate and precise within ± 1.0 per cent. A simple method for successive determination of cerium and iron has been developed; and conditions for such estimations have been established. At an acidity of 2.5 M with respect to sulphuric acid, it is possible to ward off the reduction of ferric

iron and thereby cerium(IV) is successfully titrated with ascorbic acid in this medium. After completion of the reaction and then lowering the acid concentration to p_H 1.5 with aid of ammonium hydroxide, Fe^{III} is titrated with standard ascorbic acid yielding good results.

Acknowledgement. Financial assistance from Scientific Research Committee, Govt. of U.P. is gratefully acknowledged.

References

[1] Borsook, H., H. W. Davenport, C. E. P. Jeffreys and R. C. Warner: J. biol.. Chemistry **117**, 237 (1937). — [2] Bradbury, J. H.: Trans. Faraday Soc. **49**, 304 (1953). — [3] Cap, M. L.: Biochimiya **21**, 534 (1936). — [4] Delahay, P.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 635 (1950). — [5] Despande, S. M., and R. Natarajan: J. Amer. pharmac. Assoc. **47**, 633 (1958). — [6] Duyckaerts, G.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 57 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 39 (1955). — [7] Erdey, L., and E. Bodor: Z. analyt. Chem. **133**, 265 (1951); **136**, 109 (1952); Analyt. Chemistry **24**, 418 (1952); Ž. anal. Chim. **6**, 356 (1953); Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 287 (1955); cf. analyt. Chem. **137**, 293 (1952/53); **152**, 358 (1956). — [8] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926). — [9] Fragner, J., and J. Davidek: Průmysl potravin. **7**, 76 (1956); Nutrition Abs. No. 407 (1957). — [10] Gallaï, Z. A., V. G. Tipcova and V. M. Peškova: Ž. anal. Chim. **12**, 469 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 56 (1958). — [11] Gauguin, R., and G. Charlot: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 65 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 286 (1954). — [12] Kolthoff, I. M., and E. R. Nightingale jr.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 329 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 51 (1959). — [13] Pticyn, V., and V. A. Kozlov: Ž. anal. Chim. **4**, 35 (1949). — [14] Reilley, C. N., W. D. Cooke and N. H. Furman: Analyt. Chemistry **23**, 1226 (1951). — [15] Scott, W. W.: Standard Methods of Chemical Analysis. The Technical Press. Ltd., London, 484 (1956). — [16] Singh, D.: J. Sci. Res. B.H.U. (India) **10**, 46 (1959/60). — [17] Skobec, B. M., and N. N. Atamanenko: Zavodskaja Laborat. **15**, 11, 1291 (1949). — [18] Stone, K. G., and H. G. Scholten: Analyt. Chemistry **24**, 671 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 115 (1953). — [19] Žhadanov, A. K., et al.: Uzbek. Chim. Ž. Akad. Nauk. (U.S.S.R.) **1**, 27 (1958).

Dr. D. Singh, Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Varanasi-5 (India)

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

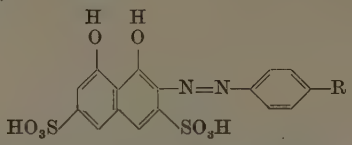
Complexometric Determination of Thorium Using p-Nitrobenzene-Azo-chromotropic Acid (Chromotrope 2-B) as Indicator

By

SATENDRA PRASHAD SANGAL and ARUN K. DEY

(Received April 10, 1961)

Chromotropic acid and substituted chromotropic acids are known to form coloured chelates with inorganic cations. SOMMER and HNILIČKOVÁ[7] mentioned the uses and characteristics of azochromotropic acids of the following type:



where R stands for -H, $-SO_3H$, -COOH, $-NO_2$, -OH, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-CH_3$, $-AsO(OH)_2$ or $-NH_2$ etc. The sulpho compound (abbreviated as SPADNS) has been proposed as a metal ion indicator by BANERJEE[1] in complexometric determination of zirconium and thorium.

DEY and coworkers[2,8] observed that the nitro-compound (*p*-nitrobenzene-azo-chromotropic acid) (abbreviated as CTB) forms a coloured chelate (λ_{max} 550 nm) with thorium having a composition of $Th(CTB)_2$. In our search for new metal indicators for the complexometric determination of thorium, we have found chromeazurol S[6], gallocyanine[4] and murexide[5] as suitable indicators for Th-EDTA titrations. It was, therefore, thought worthwhile to test the suitability of *p*-nitrobenzene-azo-chromotropic acid (chromotrope 2 B) as an indicator in determination of thorium and this communication reports the results.

Experimental

Solution of the Indicator. 0.5 g of p-nitrobenzene-azochromotropic acid (sodium salt) (BDH spot test reagent) was dissolved in water and volume made up to 250 ml, to obtain a 0.2% solution.

Other Solutions. Thorium chloride, ethylene diaminetetraacetic acid solutions and solutions of foreign ions were prepared as described earlier[6].

The Apparatus was also the same as used before[6].

Concentration of the Indicator. The concentration of the dye has no effect on the end point but to obtain sharp end points 0.2 ml of 0.2% solution of the dye is suitable.

Limit of Dilution. Titrations of thorium against EDTA using chromotrope 2 B as indicator were found to be very satisfactory upto 0.001 M solutions, but on further dilution the end points are not very sharp.

Effect of Temperature. The effect of temperature on the end point was found to be negligible and titrations may be performed at all temperatures from 0° C to 100° C.

Effect of p_H. Thorium chloride solutions of different p_H were used for titration against EDTA, and the observations are recorded in Table 1.

Titrations are thus possible between p_H 1.5 and 2.9, but for accurate results p_H 2.7 is recommended.

Recommended Procedure. A known quantity of thorium chloride solution was taken in a flask, p_H was adjusted to 2.7 and after adding 0.2 ml of 0.2% solution

Table 1. *Thorium taken = 0.0464 g*

p_H	1.3	1.5	1.6	2.7	2.9	3.2	3.3
0.02 M EDTA ml	9.1	9.98	9.98	10.0	9.96	9.9	..
Th found g	0.0422	0.0463	0.0463	0.0464	0.0462	0.0459	No end point

of chromotrope 2B, was titrated against a standard EDTA solution run in from the burette with constant shaking, till the change of colour from violet to pink was observed. The amount of thorium present in the solution was determined as follows: $g\ Th = 0.2321 \cdot V \cdot M$, where V and M are the volume in ml and molarity of EDTA solution.

Typical Results. To examine the suitability of the indicator, titrations with known solutions were carried out and some of the typical results are shown in Table 2.

Table 2

Th taken g	0.02 M EDTA ml	Th found g	Difference
0.0232	5.00	0.0232	nil
0.0348	7.52	0.0349	+ 0.0001
0.0278	6.02	0.0279	+ 0.0001
0.0301	6.52	0.0302	+ 0.0001
0.0464	10.00	0.0464	nil

Interference by Diverse Ions. The interference due to the presence of foreign ions have been observed by titrating 5 ml of 0.02 M thorium chloride in presence of equimolar amounts of various cations and anions against EDTA using chromotrope 2 B as indicator. The results are shown in Table 3.

Thus, in the above observations it is observed that number of cations and anions interfere in these titrations excepting lithium, sodium, potassium, gold, alkaline earths, zinc, mercury, aluminium, lead, nickel and acetate.

Titration of Thorium in Presence of Iron(III). Thorium can be determined in presence of Fe^{III} by masking the latter with ascorbic acid. A

Table 3. *Th^{4+} taken in mg = 34.80; 0.02 M EDTA required for 34.80 mg Th^{4+} = 5.0 ml*

Ions	added as	Amount mg	0.02 M EDTA used ml	Remarks
Li^+	LiCl	0.69	4.98	No interference
Na^+	NaCl	2.30	4.99	No interference
K^+	KCl	7.80	4.99	No interference
$*Ag^+$	$AgNO_3$	10.78	..	Interference
Cu^{2+}	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	6.35	..	Interference
Au^{3+}	$HAuCl_4$	19.70	4.98	No interference
Be^{2+}	$BeSO_4$	0.9	3.8	Interference
Mg^{2+}	$MgSO_4$	2.43	3.4	Interference
Ca^{2+}	$CaCl_2$	4.00	5.0	No interference
Sr^{2+}	$SrCl_2$	8.76	4.99	No interference
Ba^{2+}	$BaCl_2$	13.73	4.98	No interference
Zn^{2+}	$ZnCl_2$	6.53	4.94	No interference
Cd^{2+}	$CdSO_4$	11.24	3.72	Interference
Hg^{2+}	$HgCl_2$	20.06	5.00	No interference
Al^{3+}	$Al_2(SO_4)_3$	5.38	4.98	No interference
Ti^{4+}	$TiCl_4$	4.79	..	Interference
Zr^{4+}	$ZrOCl_2$	9.12	6.80	Interference
Sn^{2+}	$SnCl_2$	11.87	..	Interference
Sn^{4+}	$SnCl_4$	11.87	..	Interference
$*Pb^{2+}$	$Pb(NO_3)_2$	20.72	5.04	No interference
V^{5+}	NH_4VO_3	5.09	..	Interference
As^{3+}	H_3AsO_3	7.49	4.4	Interference
Sb^{3+}	$SbCl_3$	12.17	..	Interference
Bi^{3+}	$Bi(NO_3)_3$	20.90	..	Interference
Mn^{2+}	$MnCl_2$	5.49	..	Interference
Cr^{6+}	K_2CrO_4	5.20	..	Interference
Mo^{6+}	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	67.20	..	Interference
W^{6+}	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	18.38	..	Interference
Fe^{2+}	$FeCl_2$	5.58	..	Interference
Fe^{3+}	$FeCl_3$	5.58	..	Interference
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2$	5.89	4.90	Interference
Ni^{2+}	$NiSO_4$	5.87	5.02	No interference
Ce^{4+}	$Ce(SO_4)_2$	14.01	..	Interference
UO_2^{2+}	UO_2SO_4	27.00	3.80	Interference
$Tart^{2-}$	K_2Tart	14.80	..	Interference
$C_2O_4^{2-}$	$K_2C_2O_4$	8.80	..	Interference
CH_3COO^-	CH_3COONa	5.90	5.02	No interference
Cit^{3-}	Na_3Cit	20.70	..	Interference
$B_4O_7^{2-}$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	15.54	..	Interference
PO_4^{3-}	$Na_2(NH_4)PO_4$	9.49	4.04	Interference
F^-	NaF	1.90	3.8	Interference

* $Th(NO_3)_4$ used instead $ThCl_4$.

few drops of potassium thiocyanate were added to the acid solution of thorium-Fe^{III} mixture, then sufficient amount of ascorbic acid was added till the colour disappeared completely. Now the indicator was added and

solution titrated against EDTA. These titrations are carried out with different amounts of Fe^{III} present in thorium chloride and it was observed that when 5 ml of 0.02 M Th^{4+} was titrated in presence of 10 ml 0.02 M Fe^{III} solution, there is no interference due to iron(III). With higher concentrations of Fe^{III} the end point is not sharp.

Summary

p-Nitrobenzene-azochromotropic acid (chromotrope 2 B) has been found useful as metal indicator in the titration of thorium ions against ethylenediaminetetraacetic acid. Titrations are best carried out with concentrations of thorium upto 0.001 M, within the p_H range 1.5 and 2.9. Temperature has no effect on the end point. Many of the common ions interfere in the titration excepting lithium, sodium, potassium, gold, alkaline earths, zinc, mercury, aluminium, lead, nickel, and acetate. Iron(III) if present may be masked by the addition of ascorbic acid.

Zusammenfassung

p-Nitrobenzol-azochromotropsäure (Chromotrope 2 B) wird als Metallindicator bei der komplexometrischen Titration von Thorium verwendet. Die besten Ergebnisse erhält man bei Konzentrationen bis 0,001 m im p_H-Bereich von 1,5—2,9. Die Temperatur hat keinen Einfluß auf die Erkennung des Endpunkts. Lithium, Natrium, Kalium, Gold, Erdalkalien, Zink, Quecksilber, Aluminium, Blei, Nickel und Acetat stören nicht, während viele andere Ionen Störungen verursachen. Eisen(III) kann mit Ascorbinsäure maskiert werden.

Acknowledgement. The authors are thankful to the Council of Scientific and Industrial Research, India, for the award of a Research Fellowship to one of them (S.P.S.).

References

[1] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. **146**, 417 (1955); **147**, 105 (1955); **148**, 349 (1955). — [2] Banerji, S. K., and A. K. Dey: J. Indian chem. Soc. **38**, 139 (1961). — [3] Goetz, C. A., T. C. Loomis and H. Diehl: Analyt. Chemistry **19**, 222 (1947). — [4] Sangal, S. P., and A. K. Dey: J. Indian chem. Soc. **38**, 75 (1961). — [5] Sangal, S. P., and A. K. Dey: Talanta (London), communicated. — [6] Sangal, S. P., and A. K. Dey: Z. analyt. Chem. **178**, 415 (1961). — [7] Sommer, L., and M. Hnilič-ková: Chem. Listy **50**, 1580 (1956). — [8] Srivastava, S. C.: Doctoral Thesis, Allahabad (1960).

A. K. Dey, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Sodium Alizarin-3-Sulphonate as a Chromophoric Reagent

Part II*

Colorimetric Determination of Tungsten (VI)

By

SURENDRA NATH SINHA and ARUN K. DEY

With 1 Figure in the Text

(Received April 10, 1961)

In part I of the series[1], it has been reproted that tungsten(VI) forms a red coloured chelate (λ_{max} at 470 nm) with sodium alizarin-3-sulphonate (Alizarin Red S, abbreviated as ARS). The ratio of metal: chelating agent in the complex is 1:2 and the stability is represented by $\log K = 7.83 \pm 0.16$ at 25° C. In this communication a method for the colorimetric determination of tungsten with this reagent has been described.

In earlier papers from these laboratories the colorimetric determination of uranium[2] and copper[3] by the same reagent, on a micro-scale, has also been described.

Experimental

Spectrophotometric Measurements. An Unicam SP 500 spectrophotometer operated by a Dorans Mains Unit on 220 v/50 cycles a.c. mains was employed for absorbance measurements. The measuring glass cells were 1 cm thick supplied by the same manufacturer.

Colorimetric Measurements. A Klett Summerson photoelectric colorimeter with an appropriate Klett-filter No. 44 Blue (transmission 410—480 nm) was used. The solutions were taken in Klett test tubes of diameter of 1 cm.

pH Measurements. A line operated Leeds and Northrup p_H meter was used. The scale was calibrated from time to time using Leeds and Northrup standard buffer.

Temperature of Measurements. All the experiments were conducted in a thermostatically controlled air conditioned room at 25 ± 1° C.

Reagents. A standard solution containing 184 ppm tungsten was prepared by dissolving 0.33 g of sodium tungstate, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (BDH AnalaR sample) in one litre. A solution of $1.0 \cdot 10^{-3}$ M sodium alizarin-3-sulphonate was prepared by dissolving 0.342 g of the reagent in 1 litre. All other reagents used were of analytical grade.

Beer's Law. To 20 ml of reagent solution, varying quantities (2, 4, 6 . . . 8 ml) of sodium tungstate solution were added and the volumes were raised to 50 ml. The mixtures were allowed to stand for 10 minutes to attain equilibrium. The colour intensity was measured with the photoelectric colorimeter.

---

* Part I: BANERJI, S. K., and A. K. DEY: Z. analyt. Chem. **179**, 30 (1961).

It was found that the system adheres to Beer's law in the range of 0.37 to 13.3 ppm of tungsten, with a practical range of 0.5 to 13.3 ppm as shown in Fig. 1.

Stability of Colour at Room Temperature. A mixture containing $1.0 \cdot 10^{-4}$ M sodium tungstate and $2.0 \cdot 10^{-4}$ M alizarin red S retained its absorbance value even after 48 hours.

Rate of Colour Formation. The colour formation is almost immediate and takes less than 5 minutes to assume the full intensity of the colour.

Influence of Temperature. There is no marked change in the intensity of the colour by temperature. In our experiments (concentration of sodium tungstate $= 1.0 \cdot 10^{-4}$M; concentration of alizarin red S $= 2.0 \cdot 10^{-4}$M; p_H of the mixture $= 5.0 \pm 0.3$) we always found the same colorimeter reading of 320 when applying increasing temperatures from 5° to 95° C.

Effect of p_H. The colour of the complex is found to be stable between p_H 3.5 to 5.8 as shown by Table 1.

Sensitivity. According to Sandell's expression[4] of sensitivity it is 0.037 μg/cm^2 at 470 nm. Four solutions containing 0.36 ppm of tungsten showed the absorbance value 0.009, 0.010, 0.010, 0.009 unit respectively. So the practical sensitivity based upon an absorbance of 0.01 unit may be taken as 0.37 μg/cm^2.

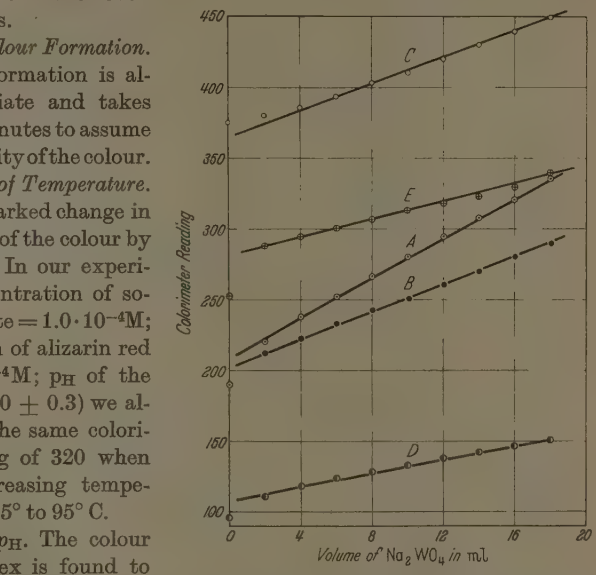


Fig. 1. *Adherence to Beer's Law.* (Total volume 50 ml.)
A 20 ml $5.0 \cdot 10^{-4}$ M ARS, *x* ml $2.0 \cdot 10^{-4}$ M Na_2WO_4;
B 20 ml $5.0 \cdot 10^{-4}$ M ARS, *x* ml $1.0 \cdot 10^{-4}$ M Na_2WO_4;
C 20 ml $1.0 \cdot 10^{-4}$ M ARS, *x* ml $1.0 \cdot 10^{-4}$ M Na_2WO_4;
D 20 ml $2.5 \cdot 10^{-4}$ M ARS, *x* ml $5.0 \cdot 10^{-5}$ M Na_2WO_4;
E 20 ml $6.6 \cdot 10^{-4}$ M ARS, *x* ml $6.6 \cdot 10^{-5}$ M Na_2WO_4

Table 1. *Influence of pH*
Concentration of sodium tungstate $= 1.0 \cdot 10^{-4}$ M; Concentration of alizarin red S $= 2.0 \cdot 10^{-4}$ M; Temperature = 25° C

p_H	3.00	3.35	3.50	4.00	4.50	4.80	5.20	5.50	5.80	6.00	6.20	6.40
Colorimeter reading	290	305	320	320	320	320	320	320	320	300	275	220

Table 2. *Tolerance Limits of Foreign Ions*
Concentration of sodium tungstate = $1.0 \cdot 10^{-4}$; Concentration of alizarin red S = $4.0 \cdot 10^{-4}$; p_H of the mixture = 5.00; Temperature = 25° C

Foreign ion	Added as	Concentration of ions ppm	Observed change in absorbance %	Tolerance limit
Li^+	$LiCl$	30	− 6	
		12	− 2	12
Ag^+	$AgNO_3$	324	+ 4	
		162	+ 2	Large excess
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	618	− 4	
		310	− 2	Large excess
Hg^{2+}	$HgCl_2$	320	− 4	
		160	− 2	Large excess
Bi^{3+}	$Bi(NO_3)_3$	20	− 5	
		8	− 2	8
Cu^{2+}	$CuSO_4$	Interference at all concentrations		0
Cd^{2+}	$CdSO_4$	224	− 5	
		90	− 2	90
AsO_3^{3-}	H_3AsO_3	150	− 6	
		55	− 2	55
Sb^{3+}	$SbCl_3$	97	− 4	
		48	− 2	48
Fe^{2+}	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$	Interference at all concentrations		0
Fe^{3+}	$FeCl_3$	Interference at all concentrations		0
Al^{3+}	$Al(NO_3)_3$	Interference at all concentrations		0
Cr^{3+}	$CrCl_3$	208	− 5	
		90	− 2	90
Zn^{2+}	$ZnCl_2$	130	− 3	
		91	− 2	91
Mn^{2+}	$MnSO_4$	110	− 3	
		75	− 2	75
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2$	110	− 5	
		48	− 2	48
Ni^{2+}	$NiSO_4$	115	− 4	
		66	− 2	66
Ba^{2+}	$BaCl_2$	274	− 4	
		137	− 2	Large excess
Sr^{2+}	$Sr(NO_3)_2$	176	− 3	
		120	− 2	Large excess
Ca^{2+}	$CaCl_2$	80	− 4	
		56	− 2	56
Mg^{2+}	$MgSO_4$	40	+ 5	
		18	+ 2	18
Be^{2+}	$BeSO_4$	18	− 6	
		6	− 2	6
Th^{4+}	$ThCl_4$	Interference at all concentrations		0

Table 2 (Continued)

Foreign ion	Added as	Concentration of ions ppm	Observed change in absorbance %	Tolerance limit
Zr^{4+}	$ZrOCl_2$	46	— 5	
		18	— 2	18
Ce^{3+}	$Ce_2(SO_4)_3$	24	— 3	
		18	— 2	18
Ce^{4+}	$Ce(SO_4)_2$	35	— 5	
		16	— 2	16
MoO_4^{2-}	$(NH_4)_2MoO_4$	Interference at all concentrations		0
CrO_4^{2-}	K_2CrO_4	104	— 3	
		70	— 2	70
VO_3^-	NH_4VO_3	56	— 5	
		24	— 2	24
SeO_3^{2-}	H_2SeO_3	56	— 5	
		24	— 2	24
TeO_3^{2-}	K_2TeO_3	51	— 4	
		27	— 2	27
UO_2^{2+}	UO_2SO_4	Interference at all concentrations		0
Au^{3+}	$AuCl_3$	25	— 5	
		10	— 2	10
F^-	NaF	170	— 4	
		95	— 2	95
Cl^-	KCl	280	— 3	
		175	— 2	Large excess
Br^-	KBr	240	— 3	
		160	— 2	Large excess
I^-	KI	635	— 5	
		254	— 2	Large excess
ClO_3^-	$KClO_3$	830	— 6	
		290	— 2	Large excess
NO_2^-	$NaNO_2$	460	— 5	
		264	— 2	Large excess
NO_3^-	$NaNO_3$	630	— 6	
		215	— 2	Large excess
CNS^-	KCNS	290	— 5	
		116	— 2	Large excess
Citrate	Na_3Cit	Interference at all concentrations		0
Tartrate	K_2Tart	Interference at all concentrations		0
SO_4^{2-}	K_2SO_4	480	— 4	
		240	— 2	Large excess
$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_3$	560	— 5	
		264	— 2	Large excess
$S_2O_8^{2-}$	$K_2S_2O_8$	384	— 6	
		130	— 2	Large excess
Oxalate	$K_2C_2O_4$	Interference at all concentrations		0

Table 2 (Continued)

Foreign ion	Added as	Concentration of ions ppm	Observed change in absorbance %	Tolerance limit
Acetate	$NaC_2H_3O_2$	590	— 4	
		300	— 2	Large excess
PO_4^{3-}	NaH_2PO_4	192	— 6	
		70	— 2	70
$B_4O_7^{2-}$	$Na_2B_4O_7$	Interference at all concentrations		0
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	Interference at all concentrations		0

Effect of Diverse Ions. To study the effect of foreign ions a large number of standard solutions were prepared as usual. The effect of various cations and anions was studied with Klett-Summerson's photo electric colorimeter and the tolerance limits were determined. The tolerance limit has been chosen to be the concentration of the foreign ion which affects the colorimeter reading with the system by less than $\pm$ 2 per cent. The results are listed in Table 2.

Recommended Procedure. For the determination of tungsten(VI) by this method the interfering substances should be removed by the usual methods[5]. The standard pure solution of sodium tungstate should be directly treated with a freshly prepared alizarin red S solution. The reagent should always be kept in excess. The p_H should be maintained within the range of 3.5 to 5.8. The colour intensity may be measured with a photoelectric colorimeter with standard Klett filter 44 (blue) or a spectrophotometer.

Summary

A method for the colorimetric determination of hexavalent tungsten with Alizarin Red S has been described. The composition of the coloured chelate is MKe_2 and the wave length of maximum absorption is 470 nm. The colour reaction is almost instantaneous. The coloured complex conforms to Beer's Law over tungsten concentration of 0.37 to 13.3 ppm. The suitable p_H for the measurement is 3.5 to 5.8 and temperature has no effect on the intensity of the colour. The sensitivity is 0.037 $\mu g/cm^2$ (Sandell) and 0.37 $\mu g/cm^2$ (practical) based on an absorption of 0.01 unit. The interference of added foreign ions has also been investigated and most of the common ions are found to interfere and should, therefore, be removed before determination of tungsten is made.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Wolfram(VI) mit Alizarinrot S beschrieben. Die Zusammensetzung des Farbkomplexes ist $MeAliz_2$, das Absorptionsmaximum liegt bei 470 nm. Die

Farbreaktion verläuft fast augenblicklich und gehorcht dem Beer'schen Gesetz im Bereich von 0,37—13,3 ppm Wolfram. Der günstigste p_H-Bereich liegt zwischen 3,5 und 5,8. Die Temperatur ist ohne Einfluß auf die Farbintensität. Die Empfindlichkeit beträgt 0,037 $\mu g/cm^2$ (Sandell) bzw. praktisch 0,37 $\mu g/cm^2$ (Absorption 0,01 Einheiten). Da die meisten Fremdionen stören, müssen sie vor der Bestimmung abgetrennt werden.

Acknowledgement. The work has been supported by a grant from the Council of Scientific and Industrial Research, India, and the authors are thankful for the financial assistance and for the award of a Research Fellowship to one of them (S.N.S.).

References

[1] Banerji, S. K., and A. K. Dey: Z. analyt. Chem. **179**, 30 (1961). — [2] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Z. analyt. Chem. **160**, 98 (1958). — [3] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Bull. chem. Soc. Japan **31**, 521 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **167**, 280 (1959). — [4] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Edit. Inter. Sci., New York 1950. — [5] Snell, F. D., and C. T. Snell: Colorimetric Method of Analysis, Van Nostrand, New York 1928.

A. K. Dey, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee Aktiengesellschaft, Reutte/Tirol

Zur komplexometrischen Titration von Molybdän

III. Mitteilung*

Von

E. Lassner und R. Scharf

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 22. April 1961)

In den beiden vorangegangenen Veröffentlichungen zu diesem Thema[2] wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Titration größerer Molybdänmengen insofern problematisch ist, als das Molybdän(V)-ÄDTA-Chelat eine starke gelbe Eigenfarbe besitzt, die in höherer Konzentration die Schärfe des Indicatorumschlages beeinträchtigt. In solchen Fällen ist man daher beim Arbeiten mit Farbindicatoren gezwungen, entweder die Lösung zu verdünnen, wobei man oft auf untragbar große Volumina kommt, oder durch Aliquotieren die Molybdänkonzentration zu verrin-

* II. Mitteilung: Lassner, E., u. R. Scharf: diese Z. **168**, 429 (1959).

gern. Letzteres führt jedoch meist zu einer erheblichen Vergrößerung des Fehlers.

Die in den letzten Jahren empfohlenen sogenannten Metall-Fluorescenzindicatoren ermöglichen es aber ganz allgemein, chelometrische Titrationen auch in stark gefärbten Lösungen durchzuführen. Der heute am weitesten verbreitete Metall-Fluorescenzindicator ist das Bis-N,N-di(carboxymethyl)-aminomethyl-fluorescein, auch Calcein oder Fluorexon genannt. Diese Verbindung wurde erstmals von Diehl u. Ellingboe[1] bei der komplexometrischen Titration von Calcium im reinen Tageslicht verwendet. Wilkins u. Mitarb.[3] zeigten im weiteren die Möglichkeit auf, mit demselben Indicator eine Reihe anderer Kationen zu titrieren, sofern man unter UV-Licht arbeitet. Besonders wertvoll erwies sich dieses Verfahren bei der Titration von Metallkationen, die stark gefärbte ÄDTA-Chelate bilden, wie Eisen, Kobalt, Kupfer und Chrom.

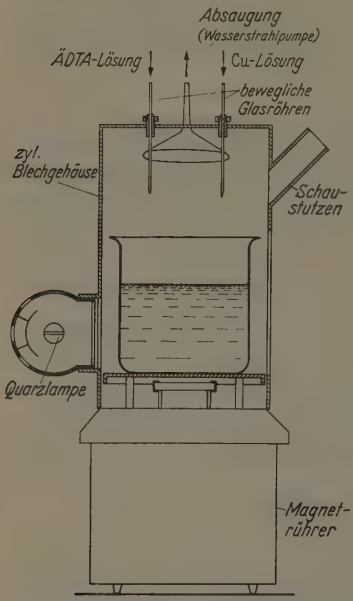


Abb. 1. Magnetrührer mit Titrieraufsatz zur Durchführung von Titrationen mit Fluorescenzindicator

Wir versuchten nun, dieses Verfahren auch bei der Titration von Molybdän anzuwenden. Die seinerzeit angegebene Vorschrift[2] zur Reduktion des Molybdäns und zur Überführung in das Molybdän(V)-ÄDTA-Chelat wurde beibehalten. Der ÄDTA-Überschuß wurde sodann mit Kupfermaßlösung unter Verwendung von Calcein als Indicator zurückgemessen. Durch den ersten überschüssigen Tropfen Kupferlösung nach Erreichen des Endpunktes kommt es infolge Chelatbildung mit dem Indicator zum spontanen Verlöschen der Fluorescenz des freien Indicators. Der p_H-Wert der Lösung soll zwischen 4 und 5 liegen und wird durch Pufferlösung während der Titration konstant gehalten. Da die Fluorescenz im Tageslicht zu schwach ist, arbeitet man mit UV-Beleuchtung und zwar unter Ausschluß von sonstigem Licht. Die Fluorescenzintensität ist sowohl von der Konzentration des Indicators in der zu titrierenden Lösung als auch von der eingestrahlten UV-Intensität abhängig. Aus diesem Grund sind Indicatorkonzentration, Entfernung der Lichtquelle vom Titriergefäß, Entfernung des Auges vom Titriergefäß und Blick-

winkel jeweils konstant zu halten. Um diesen Forderungen gerecht zu werden, wurde ein einfacher Aufsatz zu einem heizbaren, magnetischen Rührwerk gebaut, der in Abb. 1 wiedergegeben ist.

Die Titration läßt sich neben beliebigen Mengen Wolfram durchführen.

Lösungen und Reagentien. 0,05 m Molybdänlösung, 0,05 m ÄDTA-Lösung, 0,05 m Kupferlösung. Die Titerstellung der ÄDTA-Lösung erfolgt nach einer der üblichen Methoden, die der Kupferlösung zweckmäßig unter den Bedingungen der unten angegebenen Arbeitsvorschrift. — Die 0,1%ige Lösung von Calcein in 0,001 n Natronlauge ist täglich zu bereiten.

Geräte. Als UV-Beleuchtungsquelle wurde eine Stabquarzlampe der Fa. Heraeus-Hanau verwendet. Als Büretten dienten die in Verbindung mit dem Titrieraufsatz einfach zu handhabenden 10 ml-Kolbenbüretten der Fa. Metrohm, Herisau.

Arbeitsvorschriften. Die bis zu 90 mg Molybdän enthaltende, annähernd neutrale Lösung wird mit einem gemessenen Überschuß an ÄDTA-Lösung, 5 g Weinsäure, 2—3 g Hydrazinsulfat und 2 ml 1:1 Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Man kocht 5 min und bringt sodann durch Zugabe von Ammoniak auf p_H 4—5 (Merck-Spezialindicatorpapier)*. Nach Zugabe von 1 Tr. Indicatorlösung stellt man das Becherglas in die Titrierapparatur und titriert die heiße Lösung bis zum Auslöschen der grünen Fluorescenz mit Kupfermaßlösung. Mehrmaliges Einstellen des Endpunktes durch abwechselnde Zugabe von ÄDTA- und Kupferlösung ist möglich.

Tabelle. *Versuchsergebnisse*

ml 0,05 m Mo-Lösung			Relat. Fehler
geg.	gef.	Differenz	in %
3,13	3,14	+ 0,01	0,32
4,18	4,16	— 0,02	0,48
5,22*	5,17	— 0,05	0,96
6,26	6,20	— 0,06	0,96
5,22	5,25	+ 0,03	0,57
6,26	6,25	— 0,01	0,16
7,31*	7,33	+ 0,02	0,27
7,31	7,30	— 0,01	0,14
8,15	8,13	— 0,02	0,25
8,35	8,33	— 0,02	0,24
8,35*	8,34	— 0,01	0,12
9,40	9,40	0,00	0,00
10,44	10,48	+ 0,04	0,04
10,44	10,44	0,00	0,00
12,53	12,58	+ 0,05	0,04

* Diese Proben enthielten neben Mo etwa 500 mg Wolfram.

Resultate. In der Tabelle sind Ergebnisse von Titrationen wiedergegeben, bei denen Molybdänmengen zwischen 14 und 60 mg in 250 ml Lösung zur Anwendung kamen. Die angegebenen Werte stellen jeweils das Mittel aus zwei Endpunktseinstellungen dar. Die Abweichungen entsprechen im Mittel 0,02—0,03 ml 0,05 m Molybdänlösung bzw. 0,01 bis 0,015 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung. Aus den angeführten 15 Einzelbestimmungen errechnet sich der mittlere Fehler mit 0,30% relativ.

Zusammenfassung

Die seinerzeit angegebene ÄDTA-Titration des Molybdäns wurde dahin geändert, daß bei der Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit

* Das Titrationsvolumen soll etwa 300 ml betragen.

Kupferlösung der PAN-Indicator durch den Metall-Fluorescenzindicator Calcein ersetzt wurde. Dadurch gelingt es, die Titration auch höherer Molybdänkonzentrationen ohne Beeinflussung des Indicatorumschlages durch die gelbe Eigenfarbe des Molybdän(V)-ÄDTA-Chelats durchzuführen. Bei Molybdänmengen zwischen 20 und 60 mg beträgt der relative Fehler der Bestimmung im Mittel 0,30%.

Literatur

[1] Diehl, H., and J. L. Ellingboe: Analyt. Chemistry **28**, 882 (1956); vgl. diese Z. **155**, 129 (1957). — [2] Lassner, E., u. R. Scharf: diese Z. **167**, 114, (1959); **168**, 429 (1959). — [3] Wilkins, D. H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 324 (1959); Talanta (London) **2**, 12 (1959); vgl. diese Z. **173**, 251, 443 (1960). — Wilkins, D. H., u. L. E. Hibbs: Talanta (London) **2**, 201 (1959); vgl. diese Z. **175**, 138 (1960).

Dipl.-Ing. Dr. techn. Erik Lassner, Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol (Österreich)

Über eine Adsorption farbiger Stoffe aus Farbreaktionen. II*

Von

L. Rosenthaler

(Eingegangen am 24. April 1961)

Der ersten Mitteilung, welche die Adsorption farbiger Stoffe aus solchen Farbreaktionen behandelt, die in alkalischem Milieu vor sich gehen, sollen nun Angaben über derartige in saurem Milieu ausführbare Adsorptionen folgen.

Als Adsorbens konnte in diesen Fällen hauptsächlich Floridin verwendet werden, mit dem allerdings verhältnismäßig mehr Fehlschläge zu verzeichnen waren, als mit dem in alkalischem Milieu angewandten Magnesiumhydroxid. Bei Anwendung von genügend Floridin war die Adsorption häufig ganz oder nahezu vollständig. Für die Anfertigung von Dauerpräparaten, die auch hier mit einer Lösung von Nitrocellulose in Aceton vorgenommen wurde, empfiehlt es sich, auf die quantitative Adsorption zu verzichten, falls dafür verhältnismäßig viel Floridin angewendet werden muß, da sonst dessen Fixierung auf Schwierigkeiten stößt und auch die Eigenfarbe des Floridins mehr stört, als wenn davon wenig angewendet wird.

Als weiteres Adsorbens konnte in vielen Fällen Silberchlorid verwendet werden.

---

* I. Mitteilung: Rosenthaler, L.: diese Z. **180**, 171 (1961).

Tabelle

Stoff	Konzentration Lösungsmittel 1:	Reaktion	Adsorbens	Farbe der Flüssigkeit	Farbe des Adsorbats
Formaldehyd	10^2 W*	Schryver	Floridin	Rot	Nach Auswaschen blau
Aceton	10^2 W	Furfurol, Lauge, später Phosphorsäure	Floridin	Gelb	Rosa
Äthylmethylketon	10^2 W	Furfurol, Lauge, später Phosphorsäure	Floridin	Braunrot	Purpurn (ausgewasch. farblos)
Geraniol	10^2 A	Vanillin-S	Floridin	Blaugrün	Blaugrün
		p-Hydroxybenzaldehyd-S	Floridin	Lila	Blau
		2,4-Dihydroxybenzaldehyd-S	Floridin	Blaulila	Blau, mit Wasser Blaugrün
Geraniol	10^2 E	Furfurol-S	Floridin	Lila	Blau
Eugenol	10^2 E	Furfurol-S	Floridin	Lila	Bläulich
		Indol-S	Floridin	Rot	Schmutzig lila
			AgCl		Lila
		Phloroglucin-S	Floridin	Rot	Rotlila
Barbitursäure	Gesättigt A	Vanillin	AgCl	Grüngelb	Gelb
Anilin	10^3 S 12,5%	Vanillin	Floridin	Gelbgrün	Gelbgrün
N,N-Dimethylanilin	10^3 S 12,5%	K-cyanoferrat(III)**	Floridin	Rötlichbraun	Grün
			AgCl		Rosa
		Bleidioxid	Floridin	Rötlichbraun	Orange
			AgCl		Grün
		Furfurol	Floridin	Rot	Gelb
p-Toluidin	10^2 E	Bleitetraacetat	Floridin	Schmutzig purpurn	Schmutzig purpurn
		Vanillin	Floridin	Grüngelb	Grüngelb

Tabelle (Fortsetzung)

Stoff	Konzentration Lösungsmittel 1:	Reaktion	Adsorbens	Farbe der Flüssigkeit	Farbe des Adsorbats
1-Naphthylamin	10^3 S, 12,5%	K-cyanoferrat(III)**	Floridin	Blau	Grün
			AgCl		Blau
	10^4 S, 12,5%	K-cyanoferrat(III)**	Floridin	Purpurn	Graublau
			AgCl		Blau
	10^5 S, 12,5%	K-cyanoferrat(III)**	Floridin	Braunpurpurn	Schwach grün
			AgCl		Schwach blau
			Floridin		Blaugrün
Benzidin	10^3 E	Wasserstoffperoxid, Formaldehyd	AgCl	Grün	Blau
	10^4 E		Floridin		Grün
			AgCl		Grün
o-Tolidin	10^3 E	Wasserstoffperoxid, Formaldehyd	Floridin	Grün	Grün
			AgCl		Graugrün
	10^4 E		Floridin		Grün
			AgCl		Graugrün
	10^3 E	Bleidoxid	Floridin	Grün	Bläulich
			AgCl		Hellgrün
	10^4 E		Floridin		Hellgrün
			AgCl		Hellbraun
			Floridin		Grün
	10^3 E	Bleitetraacetat	AgCl		Blau
Indol	10^3 E	Vanillin-S	Floridin	Rot	Purpurn
			AgCl		Rosa
	10^4 E		Floridin	Braunrot	Purpurn
			AgCl		Rosa
Äthoxydiaminoacridin (Lactat)	10^3 W	Natriumnitrit-S	Floridin	Himbeerrot	Lila
	10^4 W		AgCl		Rosa
			Floridin	Lilarot	Blau
			AgCl		Rosa

* Abkürzungen: W = Wasser, A = Weingeist, E = Eisessig, S = konz. Salzsäure.

** Zu 5 g Lösung 1 Tr. 10%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung.

Ausführung. Bei Anwendung von Floridin schüttelt man damit wiederholt und kräftig durch; dann filtriert man und wäscht mit Wasser. Silberchlorid erzeugt man in der Flüssigkeit, der man bei Abwesenheit von Salzsäure diese zusetzt. In beiden Fällen empfiehlt es sich, Lösungen, die mit Weingeist oder Eisessig hergestellt waren, vor der Filtration mit Wasser zu verdünnen. Nach der Filtration wird mit Wasser ausgewaschen.

Die Farbe der Adsorbate stimmt nicht immer mit der der Flüssigkeit überein. Durch starkes Auswaschen veränderte sich in einzelnen Fällen die Farbe der Adsorbate; sie kann sogar verschwinden.

Für ein Herauslösen der farbigen Stoffe aus den Adsorbaten, das bisweilen, etwa zur Ausführung weiterer Reaktionen, erwünscht sein mag, kann eine allgemeine Vorschrift nicht gegeben werden; manchmal glückte es mit Aceton unter Zusatz von Salzsäure oder mit Eisessig.

Einzelheiten sind in der obigen Tabelle zusammengestellt.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER, Bern, Seftigenstr. 40 (Schweiz)

Farbreaktionen einiger anorganischer Stoffe

Von
L. ROSENTHALER

(Eingegangen am 24. April 1961)

I. Wasserstoffperoxid. 1. Die Oxydation von Benzidin durch H_2O_2, die zunächst zu einem grünen Stoffe führt, wird, wie ich früher mitteilte[3], durch Aldehyde beschleunigt. Dasselbe trifft für o-Tolidin zu*.

1 ml einer Lösung, die 1 mg-% also 10 μg H_2O_2 enthält, wird nach Zusatz von 1 ml einer 1%igen Lösung von Benzidin in Eisessig und 1 Tr. einer 1%igen Lösung von Formaldehyd rasch grün, später braun, zuletzt rötlich.

Auch mit o-Tolidin-Eisessig tritt auf dieselbe Weise eine — später verschwindende — Grünfärbung ein, die langsam auch ohne Formaldehyd erscheint.

2. Die Lösung einiger Phenolaldehyde, z. B. des Vanillins oder Äthylvanillins in konz. Schwefelsäure, gibt mit H_2O_2 ebenfalls eine Grünfärbung, die sich von der Farbe des in solchen Fällen immer anzustellenden Blindversuchs deutlich unterscheidet. Die Reaktion tritt mit 0,5 ml der auch bei 1. angewandten H_2O_2-Lösung noch wahrnehmbar ein, wenn man sie mit 2 g Vanillin — oder Äthylvanillin — Schwefelsäure mischt.

II. Ammoniak. Lösungen von Alloxan[2] oder Alloxantin in Eisessig geben mit Ammoniak erhitzt eine rötliche Färbung. Die Anwendung des Alloxantins ist trotz seiner geringen, aber für diese Reaktion ausreichenden, Löslichkeit in Eisessig derjenigen des Alloxans wegen seiner geringeren Lichtempfindlichkeit vorzuziehen.

Die Reaktion tritt bei Anwendung von Alloxantin-Eisessig noch mit 1 ml einer 0,1%igen Lösung von Ammoniak ein, aber nicht mehr mit einer 0,01%igen Lösung, selbst wenn man von dieser 10 ml anwendet. Diese Reaktion ist weder mit Alloxan

* Als ähnliche Reaktion verdient erwähnt zu werden, daß nach FEIGL[1] die Oxydation des p-Phenylendiamins durch Wasserstoffperoxid beschleunigt wird, wenn man Aldehyde hinzufügt.

noch mit Alloxantin streng spezifisch, da sie auch mit organischen Basen ebenso oder ähnlich eintritt.

III. Kupfer. Die Thioäpfelsäure gibt mit verdünnten Lösungen von Kupfer(II)-salzen eine rötliche Färbung, die stark ist, wenn man ein wenig festes Reagens zu 1 ml einer 0,1%igen Lösung von Kupfer(II)-sulfat hinzufügt; die mit 1 ml einer 0,01%igen Lösung nicht mehr wahrnehmbare Färbung wird durch Zusatz von ein wenig Ammoniak wahrnehmbar.

Literatur

[1] Feigl, F.: Spot Tests in Organic Analysis, 5. Aufl. (1956), S. 214. — [2] Nickel, E.: Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, S. 92, Hermann Peters, Berlin W, 1890. — [3] Rosenthaler, L.: Pharmaz. Ztg. **103**, 321 (1958).

Prof. Dr. L. Rosenthaler, Bern, Seftigenstraße 40 (Schweiz)

Laboratorium voor Analytische Scheikunde, Technische Hogeschool Delft (Holland)

Die coulometrische Titration einiger N-substituierter Thioharnstoffe

Von

H. L. Kies

unter Mitarbeit von G. J. van Weezel und Tan S. H.

(Eingegangen am 5. Mai 1961)

Nachdem die coulometrische Bestimmung von Thioharnstoff unter Bildung des Komplexions $[Hg\{CS(NH_2)_2\}_2]^{2+}$ ausgearbeitet worden war[1], wurde untersucht, inwieweit ein gleiches Verfahren auf Verbindungen angewendet werden kann, die sich durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe ableiten.

Hier folgen einige abweichende Punkte von der früher mitgeteilten Arbeitsweise:

1. Wegen der geringen Löslichkeit ist es öfters nötig dem Grundelektrolyten Alkohol hinzuzufügen; Kaliumsulfat bleibt dann weg.

2. Es ist beinahe immer erforderlich, die Spannung zwischen den Indicatorelektroden auf 30—40 mV zu erhöhen.

3. Vor allem wenn das Minimum der Titrationskurve nicht scharf war, empfiehlt es sich, den Endpunkt graphisch zu bestimmen. Hierzu zeichnet man zu allererst den Teil der Titrationskurve, der an beiden Seiten des Äquivalenzpunktes gelegen ist (z. B. zwischen 20 sec vor und nach der minimalen Stromstärke). Darnach werden die Mitten der Sehnen bestimmt, welche durch die Titrationskurve von einer Anzahl parallel an die Zeitachse gezogenen Linien abgeschnitten werden. Der Schnittpunkt des

Ortes dieser Mitten mit der Titrationskurve selbst wird als Endpunkt angesehen.

In der Tabelle sind die Resultate wiedergegeben. Sie sind in Prozenten des theoretisch erwarteten Ergebnisses ausgedrückt. Die Menge des analysierten Stoffes (in der Größenordnung eines Milligramms) entsprach einem Ladungstransport von 0,7 Coulomb (ausgenommen Phenylthioharnstoff: 0,1 C). Der Amperostat wurde auf 0,5 mA eingestellt.

Nach der Tabelle bestehen in bezug auf die Standardabweichungen große Unterschiede. Diese sind höher, manchmal erheblich höher, als es

Tabelle

Substanz	% Äthanol	$\bar{x}$*	n**	s***
Methylthioharnstoff	10	98,88	7	0,24
Sym. Dimethylthioharnstoff	—	99,03	10	0,42
Asym. Dimethylthioharnstoff	—	99,00	10	0,36
Äthylthioharnstoff	—	98,56	6	0,33
Äthylenthioharnstoff	—	98,72	9	0,44
Acetylthioharnstoff	—	103,6	6	1,06
Allylthioharnstoff	—	98,11	9	0,56
Trimethylthioharnstoff	10	99,49	9	0,16
Trimethylenthioharnstoff	10	97,80	7	0,68
Propylenthioharnstoff	—	98,55	7	0,32
Tetramethylthioharnstoff	10	99,80	7	0,09
Sym. Diäthylthioharnstoff	10	99,83	9	0,16
Tetramethylenthioharnstoff	40	99,63	5	0,58
Sym. Di-isopropylthioharnstoff	25	99,99	8	0,31
Sym. Di-n.butylthioharnstoff	35	99,71	9	0,63
Phenylthioharnstoff	HNO_3+	98,51	7	0,40

* Mittelwert in Prozent. — ** Zahl der Analysen. — *** Standardabweichung. + 25 ml 0,06 n HNO_3.

bei Thioharnstoff der Fall war (0,06). Weniger angenehm war es auch, daß vor allem bei der Substituierung durch größere Gruppen die Reaktion gegen den Endpunkt schleppend verlief. Trotz der großen Sorgfalt, die zur Reinigung der Stoffe angewendet wurde, wich das Ergebnis manchmal ziemlich stark von 100% ab.

Versuche, um unter ungefähr den gleichen Umständen Diphenylthioharnstoff (Badional) und Sulfanilthioharnstoff zu bestimmen, mißglückten.

Zusammenfassung

Es wurde eine Untersuchung über die Brauchbarkeit der coulometrischen Titrierung für die Bestimmung von N-substituierten Thioharnstoffen vorgenommen.

Literatur

[1] KIES, H. L., u. G. J. VAN WEEZEL: diese Z. **161**, 348 (1958).

Dr. H. L. KIES, Laboratorium voor Analytische Scheikunde, Technische Hogeschool Delft, de Vries van Heystplantsoen Nr. 2

Aus dem Botanischen Institut der Universität Heidelberg

Benedicts Reagens als Indicator für phenolische ortho-Dihydroxygruppen

Von

HANS REZNIK und KURT EGGER

(Eingegangen am 20. Mai 1961)

Benedicts Reagens — ein basischer Kupfercitratkomplex in wäßriger Lösung — dient vorwiegend zum Nachweis von Zuckern. Man verwendet es aber auch zur Charakterisierung von Flavonen und Flavonolen: im Papierchromatogramm ruft es bei diesen gut sichtbare gelb bis ocker gefärbte Flecke auf leicht blauem Grund hervor[3].

Es fiel uns auf, daß durch Benedicts Reagens (B.R.) — neben dieser Reaktion im Tageslicht — die Fluorescenz phenolischer Fluorochrome bei Anregung mit UV-Licht charakteristische strukturabhängige Veränderungen erfährt. Liegen ortho-Dihydroxygruppen vor, erlischt die Fluorescenz nach Sprühen mit B.R., trägt dagegen eine Verbindung nur isolierte Hydroxyle, so wird die Fluorescenz gesteigert. Dieselbe Verstärkung tritt ein, wenn nur mit alkalischer Lösung allein behandelt wird. Das legt zur Erklärung der Reaktionsweise die Annahme nahe, daß nur Stoffe mit o-Dihydroxygruppen in der Lage sind, das Cu^{2+}-Ion aus dem Citratkomplex zu verdrängen und selbst stabilere Komplexe damit zu bilden, die nicht mehr fluorescieren. Unsere Beobachtungen erstrekken sich auf eine Reihe von Zimtsäuren, Cumarinen, Flavonolen und Flavonen. Sie alle reagieren mit B.R. in ähnlicher Weise.

a) Zimtsäuren

Die im Pflanzenreich verbreiteten Zimtsäurederivate fluorescieren im UV-Licht ± blau. Beim Behandeln mit B. R. wird die Fluorescenz entweder gelöscht: bei Kaffeesäure, ihren Depsiden und Glykosiden — oder gesteigert: bei allen übrigen Verbindungen.

Fluorescenzlöschung:

Kaffeesäure	3,4-Dihydroxyzimtsäure	blau* → dunkelbraun
Chlorogensäure	Kaffeesäureester der Chinasäure	blau* → dunkelbraun
Isochlorogensäure		blau* → dunkelbraun

* im UV-Licht leuchtend.

Fluorescenzsteigerung:		
o-Cumarsäure	2-Hydroxyzimtsäure	hellblau* → grünblau⁺
p-Cumarsäure	4-Hydroxyzimtsäure	schwachblau* → hellblau⁺
Ferulasäure	3-Methoxy-4-hydroxyzimtsäure	blau* → blau⁺
Isoferulasäure	3-Hydroxy-4-methoxy-zimtsäure	blau* → grün⁺
Sinapinsäure	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtsäure	hellblau* → blau⁺

b) Cumarine

Eine Reihe von kräftig blau fluorescierenden Cumarinen besitzt — neben Methoxygruppen — nur isoliert stehende Hydroxyle. Alle diese Verbindungen erfahren die zu erwartende Verstärkung der Leuchtkraft mit B.R.:

Fluorescenzsteigerung:		
Herniarin	7-Methoxycumarin	blau* → blau*
Umbelliferon	7-Hydroxycumarin	blau* → blau⁺
Scopoletin	6-Methoxy-7-hydroxycumarin	blau* → blau⁺
Scopolin	Scopoletin-7-glucosid	hellblau* → blau*
4-Methyl-7-hydroxycumarin		blau* → blau⁺
4-Methyl-5,7-dihydroxycumarin		hellblau* → hellblau⁺

Daneben gibt es einige Cumarine mit o-Dihydroxygruppen. Ursprünglich liegen sie in der Pflanze meist als Glykoside vor. Durch die Glykosidierung wird eines der phenolischen Hydroxyle gebunden, worauf mit B.R. keine Löschung der Fluorescenz mehr eintritt:

Fluorescenzsteigerung:		
Aesculin	Aesculetin-6-glucosid	hellblau* → blau⁺
Daphnin	Daphnetin-7-glucosid	hellblau* → blau⁺
Fraxin	Fraxetin-8-glucosid	hellblau* → blaugrün⁺
Fluorescenzlöschung:		
Aesculetin	6,7-Dihydroxycumarin	hellblau* → dunkelbraun
Daphnetin	7,8-Dihydroxycumarin	blau* → dunkelbraun
Fraxetin	6-Methoxy-7,8-dihydroxy-cumarin	fahlblau* → dunkelbraun

c) Flavonolaglyca

Jene Flavonole, deren Flecken im ungesprühten Chromatogramm schwach, nach Behandlung mit Alkali (NH_3-Dämpfe) aber kräftig orange bis grün im UV-Licht leuchten, zerfallen bei der Einwirkung von B.R. in die zu erwartenden 2 Gruppen:

Isolierte Hydroxyle: Fluorescenzsteigerung		
Galangin	3,5,7-OH-Flavon	blaßgelb* → ocker⁺
Kaempferid	3,5,7-OH-4′-OCH_3-Flavon	blaßgelb* → ocker⁺
Kaempferol	3,5,7,4′-OH-Flavon	grüngelb* → orangegelb⁺
Rhamnocitrin	3,5,4′-OH-7-OCH_3-Flavon	blaßgelb* → orangegelb⁺
Isorhamnetin	3,5,7,4′OH-3′-OCH_3-Flavon	grüngelb* → orange⁺
Datiscetin	3,5,7,2′-OH-Flavon	grün* → gelb⁺
Morin	3,5,7,2′,4′-OH-Flavon	grün* → gelb⁺
o-Dihydroxygruppen: Fluorescenzlöschung		
Quercetin	3,5,7,3′,4′-OH-Flavon	grüngelb* → braun
Rhamnetin	3,5,3′,4′-OH-7-OCH_3-Flavon	grüngelb* → braun

⁺ relativ verstärkt fluorescierend.

Nortangeretin	3,5,6,7,4′-OH-Flavon	gelbbraun → braun
Patuletin	3,5,7,3′,4′-OH-6-OCH_3-Flavon	ocker* → rotbraun
Quercetagetin	3,5,6,7,3′,4′-OH-Flavon	ocker* → rotbraun
Myricetin	3,5,7,3′,4′,5′-OH-Flavon	gelb* → braun

Einige Flavonole, die im ungesprühten Zustande außergewöhnlich stark grüngelb fluorescieren, während bei alkalischer Behandlung das Leuchten abgeschwächt wird, zeigen beim Einwirken von B.R., auch wenn phenolische o-Dihydroxygruppen da sind, keine völlige Löschung, sondern nur eine starke Dämpfung der Fluorescenz. Es gehören hierzu die Verbindungen, die am C_5 entweder eine OCH_3-Gruppe oder überhaupt keinen Substituenten tragen. Der Wegfall der H-Brückenbildung zwischen der Ketogruppe und dem Hydroxyl am C_5 mag hierbei eine Rolle spielen. Der Farbumschlag geht von leuchtend Grüngelb nach blaß Ockergelb. Ihn zeigen Norauranetin, Robinetin, Fisetin, Azaleatin und Myricetin-5-methyläther[1].

d) Flavonolglykoside

Die Glykoside der Flavonole mit nur isolierten Hydroxylen reagieren mit B.R. wie ihre Aglyca mit kräftiger Fluorescenz. Anders jene Glykoside, die noch phenolische o-Dihydroxygruppen besitzen. Bei ihnen tritt keine Fluorescenz auf oder sie wird gelöscht:

Eintreten von Fluorescenz:		
Robinin	Kaempferol-3-rhamnogalaktosido-7-rhamnosid	braun → hellgelb⁺
Paeonosid[2]	Kaempferol-3,5-diglucosid	braun → hellgelb⁺
Astragalin	Kaempferol-3-glucosid	braun → sattgelb*
Afzelin	Kaempferol-3-rhamnosid	braun → sattgelb*
Nicotiflorin	Kaempferol-3-rhamnoglucosid	braun → sattgelb*
	Kaempferol-3-arabinosid	braun → sattgelb*
Steigerung der Fluorescenz:		
Populnin	Kaempferol-7-glucosid	grüngelb* → orange*
	Kaempferol-7-rhamnosid	grüngelb* → orange*
Ausbleiben der Fluorescenz:		
Rutin	Quercetin-3-rhamnoglucosid	braun → braun
Isoquercitrin	Quercetin-3-glucosid	braun → braun
Quercitrin	Quercetin-3-rhamnosid	braun → braun
Hyperosid	Quercetin-3-galaktosid	braun → braun
Myricitrin	Myricetin-3-rhamnosid	braun → braun
Löschung der Fluorescenz:		
Quercimeritrin	Quercetin-7-glucosid	grüngelb* → braun

Wird durch die Glykosidierung eine o-Dihydroxygruppierung aufgehoben, so bleibt mit B.R. die Fluorescenz erhalten, wie es auch bei den Cumaringlucosiden zu beobachten ist:

Spiraeosid	Quercetin-4′-glucosid	grüngelb* → orange*

Damit ist möglich es, Quercetin-7-glykoside von 3′ oder 4′-Glykosiden zu unterscheiden.

e) Flavone

Auch sie verhalten sich gegen B.R. wie die vorangehenden Gruppen. Die zunächst dunkelbraun erscheinenden Flecken der Apigeninglykoside (Apiin, Rhoifolin, Ap.-7-glucosid) werden zu leuchtend gelbem Fluorescieren angeregt. Während Apigenin und Vitexin ebenso reagieren, bleiben die Flecke von Luteolin und Orientin dunkel:

Apigenin	5,7,4′-OH-Flavon	braun → hellgelb*
Vitexin	5,7,4′-OH-8-Hexitylflavon	braun → hellgelb*
Luteolin	5,7,3′,4′-OH-Flavon	braun → braun
Orientin	5,7,3′,4′-OH-8-Hexitylflavon	braun → braun

Zusammenfassung

Der Einfluß von Benedicts Reagens auf die Fluorescenz phenolischer Fluorochrome wird am Beispiel von Zimtsäuren, Cumarinen, Flavonolen und Flavonen gezeigt. Stoffe mit phenolischen o-Dihydroxygruppen verlieren ihre Fluorescenz im UV-Licht ganz oder weitgehend, während sie bei den übrigen Verbindungen mit Benedicts Reagens verstärkt wird, womit oft eine Farbveränderung verbunden ist.

Wir danken Herrn Dr. R. NEU, Karlsruhe, für die freundliche Überlassung von 2 von ihm synthetisierten Cumarinen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

Literatur

[1] EGGER, K.: Naturwissenschaften **48** (1961) im Druck. — [2] EGGER, K.: Z. Naturforsch. **16 b**, Juli 1961. — [3] GAGE, T. G., G. D. DOUGLAS u. S. H. WENDER: Analyt. Chemistry **23**, 1582 (1951); vgl. diese Z. **136**, 435 (1952).

Doz. Dr. H. REZNIK, Dr. K. EGGER,
Botanisches Institut der Universität, Heidelberg, Hofmeisterweg 4

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Die röntgenfluorimetrische und aktivierungsanalytische Brombestimmung in biologischem Material

Von
KLAUS BEYERMANN

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 30. Mai 1961)

Die Bestimmung des Bromgehaltes biologischer Materialien bereitete bisher eine gewisse Schwierigkeit[2,4,5]. Eine Lösung dieser für grundlegende theoretische Fragestellungen der Physiologie und der für die Toxikologie (zur Diagnostik von Vergiftungen durch Br-haltige Schlafmittel) wich-

tigen Aufgabe kann nun sehr sicher mit Hilfe der Röntgenfluorescenz erfolgen.

Brombestimmungen durch Röntgenfluorescenz sind in der Literatur beschrieben[1,3,6]. Die eigenen Untersuchungen wurden unter dem Gesichtspunkt der Ausarbeitung einer möglichst empfindlichen Meßmethode angestellt. Bei der Begutachtung biologischen Materials sind nämlich die Analysenmethoden besonders geeignet, die mit einer kleinen Materialmenge auskommen. Dies gilt vor allen Dingen für die Humanmedizin, etwa bei der Prüfung von Gewebsbiopsien oder Serumproben. Zu unseren beabsichtigten Untersuchungen standen uns etwa 1 ml Serum oder 0,5 g Organfrischsubstanz (entsprechend etwa 0,1 g Trockensubstanz) zur Verfügung. In diesen Proben sind nur geringe Br-Gehalte (1—100 ppm) vorhanden. — Es waren daher die Präparations- und Bestimmungsbedingungen zu suchen, die bei guter Reproduzierbarkeit und relativ kurzen Zählzeiten die besten Empfindlichkeiten — möglichst ohne vorherige chemische Aufarbeitung der Substanzen — ergaben. Die folgenden Bedingungen wurden als günstigste gefunden.

Arbeitsbedingungen

Apparatur. Siemens Kristalloflex, Röntgenröhre mit W-Anode, 40 kV, 40 mA. LiF-Kristall, Austrittsblende und Zählrohrblende 1 (14 × 16 mm), Sollerspalt 0,15 Grad. Szintillationszählrohr, Multiplierspannung 690 V, Abschwächer 10. Diskriminator differentiell, 17 V Impulshöhe, 7 V Kanalbreite. Verwendete Analysenlinie: Br-K-alpha bei 29,93 Grad. Untergrund gemessen bei 29,50 Grad.

Präparation. Serum oder Organfrischsubstanz werden bei 105° C getrocknet und dann so lange fein gerieben, bis die Trockensubstanz vollständig ein DIN-24-Sieb passiert. 100 mg des Trockenpulvers werden (auf ±0,5 mg genau) abgewogen, in einen Messingring mit 8 mm Durchmesser geschüttelt und mit Hilfe eines Stahlstempels (7,8 mm Durchmesser, polierte Endfläche) von Hand zu einer Tablette festgedrückt. Auf das so geformte Analysengut legt man 50 mg Paraffin (FP 60° C). Beim Erwärmen unter einem Oberflächenstrahler schmilzt dieses, sickert durch die auf etwa 70° C erwärmte Probe und verkittet die einzelnen Probekörner. Noch warm wird die Substanz durch Aufdrücken des Stempels von Hand zu einer haltbaren Tablette von 8 mm Durchmesser und etwa 1,5 mm Dicke verpreßt.

Eichung

Da die chemischen Verfahren zur Bestimmung geringer Br-Gehalte in biologischem Material unsicher erscheinen, wurden zur Eichung physikalische Methoden herangezogen. — Mit Hilfe der Röntgenfluorescenz wurde eine Eichkurve erstellt und der Br-Gehalt einiger Serumproben bestimmt, in denen zum Vergleich eine Br-Bestimmung durch Aktivierungsanalyse durchgeführt wurde.

Röntgenfluorimetrische Eichung. Um das röntgenfluorimetrische Verfahren zu eichen, kamen 2 Methoden zur Anwendung.

1. Zur Aufstellung einer Eichkurve wurde zuerst Br-freies Serum hergestellt, diesem wurden dann gemessene Br-Mengen zugefügt.

Eine größere Menge Serum wurde mit einem Anionenaustauscher (Dowex I, Acetatform) so lange behandelt, bis in einer entnommenen Probe mit $AgNO_3$ keine Trübung auftrat. Von diesem halogenfreien Serum wurden Anteile von 1 ml abpipettiert, mit bekannten Br-Mengen (in Form einer KBr-Lösung) versetzt und nach Eintrocknen nach der obigen Arbeitsvorschrift untersucht. In der Eichkurve Abb. 1 sind die gezählten Impulse nach Abzug des Untergrundes (Zählzeit jeweils 4 min) gegen die zugesetzten Br-Mengen aufgetragen.

Da die Eichkurve durch den Nullpunkt geht und im untersuchten Bereich im Rahmen der Meßgenauigkeit durch eine Gerade dargestellt werden kann, ist die Möglichkeit zur Anwendung der „Aufstock"-Methode gegeben.

Weil die Einstellungen der Röntgenfluorescenzapparatur etwas schwankten, wurde beim praktischen Arbeiten die Eichkurve mit Hilfe analysierter Standardproben täglich überprüft und notfalls korrigiert. Durch Einsatz der „Aufstock"-Methode konnten gefundene Werte zusätzlich nachgeprüft werden.

2. Eine weitere Eichung erfolgte so, daß Proben nach der Schöniger-Methode[7] verbrannt wurden. Die Verbrennungsprodukte wurden in Natronlauge absorbiert, die Absorptionslösung wurde auf Filterpapierscheibchen von 16 mm Durchmesser eingedampft. Analog hergestellte Filterpapierchen gleicher Größe mit bekannten Br-Zusätzen wurden dann röntgenfluorimetrisch mit den unbekannten verglichen.

Vergleich durch Aktivierungsanalyse. Die Ergebnisse der röntgenfluorimetrischen Eichung wurden denen einer aktivierungsanalytischen Br-Bestimmung gegenübergestellt.

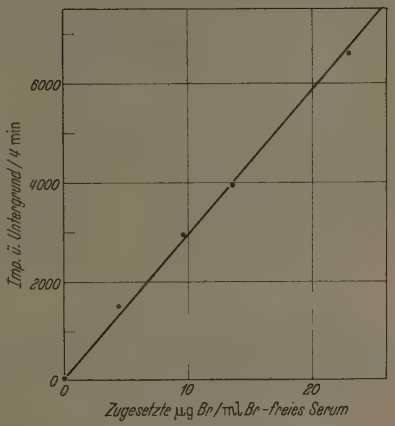


Abb. 1. Eichkurve zur röntgenfluorimetrischen Br-Bestimmung

Tabelle 1. *Vergleich röntgenfluorimetrisch und aktivierungsanalytisch bestimmter Bromgehalte von Seren*

	Gehalt an Br in µg/ml Serum	
	röntgenfluorimetr. bestimmt	aktivierungsanalyt. bestimmt
Serum A	4,1 ± 0,3	5 ± 2
Serum B	16,8 ± 0,4	19 ± 3
Serum C	29,5 ± 0,6	32 ± 6

Zur Aktivierungsanalyse wurden 3 Serumproben zusammen mit 3 Vergleichsproben mit bekanntem Br-Gehalt (Probemenge jeweils 5 ml) unter einem Phillips-Drucktank-Linear-Beschleuniger 1,5 Std lang mit etwa 10^8 n/sec und cm^2 bestrahlt. Als Vergleichsproben dienten synthetische „serumähnliche" Gemische. Diese enthielten in 5 ml dest. Wasser: 15 mg Na, 1 mg K, 0,5 mg Ca, 0,1 mg Mg, 15 mg Cl, 1 mg P, 75 µg Br. — Nach 24 Std wurden jeder Probe 5 mg KBr zugefügt und nach Ansäuern mit HNO_3 das ausgeflockte Eiweiß abfiltriert. Zum Filtrat wurde tropfenweise $AgNO_3$-Lösung zugesetzt, der Niederschlag der Ag-Halogenide abfiltriert, getrocknet, mit Tesafilm überzogen und im Antikoincidenz-Zähler auf seine β-

Aktivität untersucht. Nulleffekt des Zählers: 2 Imp/min, Zählzeit 5 min. Die Untersuchung zeigte das praktisch vollständige Abklingen kurzlebiger Fremdaktivität nach etwa 4 Tagen. Nach dieser Zeit fanden sich nur noch die Abfallskurven des ^{82}Br (Halbwertszeit 35,9 Std). Die Extrapolation auf das Ende der Bestrahlungszeit (t_0) ergab — im Vergleich mit den Eichproben — die vorhandene Br-Konzentration. (Zum Zeitpunkt t_0 lieferten 75 μg Br in 5 ml Serum beispielsweise eine Aktivität von 320 Imp/5 min.) Die Korrekturen für den unterschiedlichen Fluß bei der Bestrahlung und die Rückextrapolation bedingen die Fehler des aktivierungsanalytischen Verfahrens, das jedoch größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit röntgenfluorimetrisch bestimmten Gehalten ergab (Tab. 1).

Meßgenauigkeit und Empfindlichkeit der röntgenfluorimetrischen Brombestimmung

Die Bestimmung der Meßgenauigkeit des röntgenfluorimetrischen Br-Bestimmungsverfahrens erfolgte unter Verwendung von 2 Probesubstanzen (feingeriebene Muskeltrockensubstanz mit jeweils 2,0 und 20,0 μg Br/100 mg Trockensubstanz). Diese wurden 10mal nach der Arbeitsvorschrift unter den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen präpariert und gemessen.

Tabelle 2

Versuchsreihe	Probemenge (mg Trock. subst.)	Probedurchmesser (mm)	Zählzeit (min)	Imp/μg Br u. min	Untergrund (Imp/min)	Nachweisgrenze absol. (μg Br)	Konz. a. Br bei Nachweisgrenze (ppm)	Relative Standardabweichung (%) bei 2,0 μg Br je 100 mg Tr.-subst.	Relative Standardabweichung (%) bei 20,0 μg Br je 100 mg Tr.-subst.
1	100	8	4	75	950	0,60	6,0	8,5*	2,0
2	25	8	4	35	1300	1,20	48,0	20,0*	10,9
3	100	16	4	102	3000	3,30	33,0	19,5	9,4
4	100	8	1	75	950	0,84	8,4	29,5	11,0
5	100	8	10	75	950	0,23	2,3	7,5	2,9

Die Standardabweichungen wurden nach Abzug des Untergrundes aus den Nettoimpulszahlen der 10 Meßwerte errechnet. Aus den Messungen der Standardabweichung am Untergrund wurde die Nachweisgrenze berechnet. Sie ist als 3-Sigma-Grenze der Schwankungen des Untergrundes angegeben.

Die Tabelle zeigt, daß die Präparation von 100 mg Trockensubstanz in einer Probe von 8 mm Durchmesser und die Zählzeit von 4 min optimale Ergebnisse liefern. Eine Verlängerung der Zählzeit ergibt zwar noch etwas bessere Nachweisempfindlichkeiten; die Meßgenauigkeit wird jedoch nicht mehr wesentlich verbessert. — Die Präparation (unter Verwendung größerer Preßformen) von Preßlingen mit 16 mm Durchmesser und etwa 0,2 mm Dicke bei Einsatz von 100 mg Probesubstanz bringt höhere Impulszahlen/μg Br. Diese Preßlinge sind aber nur schlecht

reproduzierbar herzustellen, so daß kein Vorteil mehr verbleibt. — Bei kleineren Einwaagen (bis zu 25 mg) treten schlechtere Meßgenauigkeiten und Reproduzierbarkeiten der Messungen auf. — Die Erhöhung des Untergrundes bei Versuchsreihe 2 und 3 rührt daher, daß die Primärstrahlung, die von der Oberfläche des unterhalb der Probe befindlichen Präparateträgers reflektiert wird, durch die dünnen Preßlinge weniger geschwächt wird.

Betrachtet man die Standardabweichungen, so findet man 2 Werte (mit Stern bezeichnet), bei denen die experimentell gefundenen Standardabweichungen besser sind als die Fehler, die man aus der reinen Zählstatistik berechnet. Möglicherweise ist dieser Widerspruch darauf zurückzuführen, daß die angegebenen Standardabweichungen aus nur je 10 Werten berechnet wurden und damit relativ schlecht definiert sind.

Immerhin ergeben die beobachteten Standardabweichungen ein Bild von der Größenordnung der zu erwartenden Genauigkeit der röntgen-fluorimetrischen Br-Bestimmung, die besser ist als die der chemischen Verfahren und für die Beantwortung biologischer Fragestellungen ausreicht.

Im übrigen sei noch bemerkt, daß sich für die hier vorliegende leichte Matrix die beschriebene Methode unter Anwendung eines geringen Preßdruckes als genügend reproduzierbar erwies. Die Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit denen der bewährten Moviol-Methode (Preßdruck 1,3 to) wurde festgestellt.

Zusammenfassung

Die Bestimmung des Br-Gehaltes biologischen Materials ist mit Hilfe der Röntgenfluorescenzanalyse einfach und sicher möglich. Das Verfahren hat sich bei der Analyse von Seren und Muskelproben* bewährt, worüber an anderer Stelle berichtet wird.

Literatur

[1] Birks, L. S., E. J. Brooks, H. Friedman u. R. M. Roe: Analyt. Chemistry, **22**, 1258 (1950); vgl. diese Z. **135**, 152 (1952). — [2] Flaschenträger, B., u. E. Lehnhartz: Physiologische Chemie, Springer Verlag 1951. Bd. I., S. 249. — [3] Herrmann, M.: diese Z. **181**, 122 (1961). — [4] Hinsberg, K., u. K. Lang: Medizinische Chemie, S. 41 (1951). — [5] Hoppe-Seyler-Thierfelder: Handbuch der physiol. und patho-chem. Analyse, Springer Verlag 1953, Bd. V, S. 14. — [6] Kokotailo, G. T., u. G. F. Damon: Analyt. Chemistry **25**, 1185 (1953); vgl. diese Z. **145**, 232 (1955). — [7] Schöniger, W.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956).

Dr. Klaus Beyermann, Institut für anorganische Chemie und Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

* Herrn Oberarzt Priv. Doz. Dr. K. Cretius (Universitätsfrauenklinik Würzburg, Direktor: Prof. Dr. H. Schwalm) sei für die Überlassung der Proben herzlichst gedankt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über den Nachweis von organischen Verbindungen berichtet L. Rosenthaler[1] und behandelt folgende Themen: *Farbreaktionen der Alkohole*; *Nachweis von Fuselöl in Äthylalkohol* durch Farbreaktionen mit p-Hydroxybenzaldehyd und Schwefelsäure; *Jodoformreaktion des Acetons*; *Nachweis der Essigsäure* durch Reduktion mit Magnesiumpulver zu Acetaldehyd und dessen Nachweis nach Destillation auf Grund der Blaufärbung mit Nitroprussidnatrium und Piperazin; *Prüfung von Essigsäure auf Glyoxalsäure* mit Fuchsin-Schwefligsäure; *Farbreaktionen von Aminen* mit Aconitsäure-Essigsäureanhydrid; *Verhalten aromatischer Nitroverbindungen gegenüber Ascorbinsäure*; *Farbreaktionen der o- und p-Aminobenzoesäure sowie des Procains* mit p-Dimethylaminobenzaldehyd; *Farbreaktion von Ephedrin* mit Acetaldehyd und Nitroprussidnatrium; *Farbreaktion von Pyramidon* mit Bleidioxid in Eisessig.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **35**, 385—391 (1960). Seftigenstr. 40, Bern (Schweiz).
H. Garschagen

Die Reaktionen einer Anzahl funktioneller Gruppen mit Jodwasserstoffreagentien für die Zeisel-Methode werden von W. J. Kirsten und S. K. Nilsson[1] untersucht. Nur *normale primäre Alkoxygruppen* geben quantitativ flüchtige Jodide, die in der Reagenslösung bei 100° C stabil sind. Die Isomeren von *Propoxy-* und *Butoxygruppen*, *Propylenglykolverbindungen* und *Glycerin* geben variable Mengen weniger stabiler Jodide. Die Bildungsreaktionen und Zersetzungsreaktionen dieser Jodide verlaufen parallel miteinander mit verschiedenen Geschwindigkeiten für verschiedene Substanzen unter den Bedingungen der Analyse. Es erscheint deshalb schwierig, allgemein anwendbare Analysenmethoden auszuarbeiten. Methoden mit oder ohne Benützung empirischer Faktoren können jedoch für die analytische Kontrolle bekannter Substanzen oder Substanztypen verwendet werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 983—992. Res. Lab. Pharm., Univ. Uppsala (Schweden).
H. Garschagen

Zwei neue stationäre Phasen für die gaschromatographische Trennung von Kohlenwasserstoffen C_2—C_6 empfiehlt A. van der Wiel[1]. Es sind dies *Dimethylsulfoxid* und *Sulfolan* (Tetramethylensulfon, $[CH_2]_4SO_2$), die auf Firebrick C 22 (50—80 mesh) im Verhältnis 30 : 70 bei 30,0 ± 0,1° C in 14,4 m bzw. 18 m langen Kolonnen (6 mm ⌀) angewendet werden. Bei höheren Temperaturen kann wegen der Flüchtigkeit des Dimethylsulfoxids nicht reproduzierbar gearbeitet werden. Diese Füllungen haben eine große Trennwirkung (theoretische Bodenhöhe 1,5 bis 1,7 mm) und eignen sich besonders zur Trennung von Gemischen von Komponenten mit nahe beieinanderliegenden Siedepunkten wie Äthan, Äthylen, NO, CO_2 und Acetylen oder andererseits Isobuten und 1-Buten. Auch kann 2-Methylpentan von 2,3-Dimethylbutan gut abgetrennt werden. Bei einem Wasserstoff-Trägergasstrom von 4—5 l/Std benötigt die Trennung von bis zu 13 Komponenten nur 35 min.

[1] Nature (London) **187**, 142—143 (1960). Koninklijke/Shell-Lab., Amsterdam (Niederlande).
Margot Zimmermann

Für die gaschromatographische Trennung von Kohlenwasserstoffen hohen Molekulargewichtes sind Säulen mit weitgehend desaktiviertem Aluminiumoxid brauchbar. C. G. Scott und D. A. Rowell[1] erreichen diese niedrigen Aktivierungsstufen durch Zusatz von organischen Basen oder Salzen. In diesem Falle wird ein Aluminiumoxid (innere Oberfläche 180 m^2/g) 70 Std auf 750° C vorerhitzt, um die Oberfläche und damit die irreversible Adsorption zu verringern, und dann mit 40% Natriumhydroxid vermischt. Damit werden Kolonnen von 90 cm Länge und 0,6 cm ⌀ gefüllt. Als Trägergas dient ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff (75:25) mit einer Geschwindigkeit von 50 ml/min. Es wird ein Flammenionisationsdetektor verwendet. Bei 250° C werden in etwa 20 min n-Paraffine von C_{15}—C_{23}, bei 320—390° C (stetig steigende Kolonnentemperatur) Paraffinwachskomponenten von C_{20}—C_{36} getrennt. Mit einem hochempfindlichen Detektor können bei hohen Temperaturen auf diese Weise Paraffine über C_{50} schnell getrennt werden.

[1] Nature (London) **187**, 143—144 (1960). Lobitos Oilfields, Ltd., Ellesmere Port, Cheshire (England). Margot Zimmermann

Einen Nachweis von einbasischen Phosphorsäureestern entwickeln H. W. Yurow, D. H. Rosenblatt und J. Epstein[1]. Er beruht darauf, daß die Ester, wenn sie mit Keten reagieren, Cholinesterase-Inhibitoren bilden. Es wurden 36 verschiedene Substanzen untersucht (Tabelle im Original). — *Arbeitsweise.* Man trägt die methanolische Lösung der zu untersuchenden Substanz (1 μg/ml) auf Papier auf und erhitzt den Streifen 5 min auf 125°C. Dann behandelt man ihn in einer Apparatur[2] 5 min mit Keten und erhitzt ihn danach 1 min auf 125° C, um das überschüssige Keten zu entfernen. Man besprüht das Papier mit einer frisch bereiteten Enzymlösung (siehe unten) und legt es zwischen zwei Glasplatten. Der Nachweis ist positiv, wenn sich innerhalb 30 min ein dunkelblauer Fleck auf blau bis gelbem Hintergrund gebildet hat. — *Fermentlösung.* Man mischt 1 Teil Pferdeserum mit 1 Teil 1,2%iger wäßriger Acetylcholinchloridlösung und 0,4 Teilen 2,5%iger Bromthymolblaulösung in 0,1 n Natronlauge.

[1] Talanta (London) **5**, 199—204 (1960). Biochem. Res. Div., US Army Chem. Warfare Labors., Army Chem. Center, Maryland (USA). — [2] Wang, S. C., u. F. W. Schueler: J. chem. Educat. **26**, 323 (1949). Ursula Baumann

Bedingungen für die Analyse von Thiosulfonaten geben D. Barnard, M. B. Evans, G. M. C. Higgins und J. F. Smith[1] bekannt. *Alkylthiosulfonate* können an Kolonnen (1,50 m × 0,4 cm) mit 5% Siliconöl 704 (Hopkin & Williams) auf mit 1%iger Phosphorsäure gewaschenem Celite (60—70 mesh) bei 138° C chromatographiert werden. Als Anzeigeinstrument dient ein Flammenionisationsdetektor. *Alkyl- und Arylthiosulfonate* sind in Benzol-Wasser-Methanol (1:2:7) und salzsaurem Ammoniumchloridpuffer bei p_H 1 polarographisch bestimmbar. Die gut ausgebildeten Reduktionsstufen, die bei — 0,14 bis — 0,75 V liegen, sind bis zu $2 \cdot 10^{-3}$ m der Konzentration proportional ($m^{2/3}\, t^{1/6} = 1{,}612$). Die Nachweisgrenze ist 50 μg. Die Reduktion an der Elektrode geht unter Austausch von zwei Elektronen nach folgender Formel vor sich: $R \cdot SO_2 \cdot S \cdot R + 2\,e + 2\,H^+ \rightarrow R \cdot SO_2 \cdot H + R \cdot SH$.

[1] Chem. and Ind. **1961**, 20—21. Natural Rubber Prod. Res. Assoc., Welwyn Garden City, Hertfordshire (England). Margot Zimmermann

Die Bestimmung aliphatischer Amine durch Gaschromatographie beschreiben J. Franc und M. Wurst[1]. Aliphatische Amine ergeben bei der gaschromatographischen Trennung unter Verwendung von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren und Stickstoff als Trägergas inverse, stark verwaschene Chromatogramme, auch mit Wasserstoff als Trägergas werden nur unbefriedigende Ergebnisse erhalten. Die

Verff. wenden daher eine Methode[2] an, bei der die in der Säule mit Stickstoff als Trägergas aufgetrennten Substanzen anschließend verbrannt werden; das entstehende Wasser wird zu Wasserstoff reduziert, dessen Menge dann bei normaler Temperatur auf Grund der Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden kann. Für die Untersuchungen wird eine Apparatur eigener Konstruktion verwendet[3]. Die Amine werden nach der Auftrennung an der Säule zu Kohlendioxid, Wasser, Stickstoff und einem Gemisch von Stickoxiden verbrannt. Das Kohlendioxid wird absorbiert. An glühendem Eisen werden Wasser in Wasserstoff und die Stickoxide in Stickstoff übergeführt. Wasserstoff wird mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor nachgewiesen. Der entstehende Stickstoff stört nicht, da er Trägergas ist. Als Kolonnenfüllung wird Kieselgur „Světlofiltr" bzw. Celit (Korngröße 0,2—0,4 mm) verwendet. Als stationäre Phase dient Siliconelastomer E 301 (Griffin and George), das in einer Menge von 20% (bezogen auf Kieselgurgewicht) in Äther gelöst auf die Säule aufgebracht wird. Die günstigste Trägergasgeschwindigkeit liegt bei 1,86—1,92 l/Std. Die aufgegebene Substanzmenge beträgt 5—10 ml. Für die Trennung der einzelnen Glieder homologer Reihen der Alkylamine werden folgende optimale Säulentemperaturen ermittelt: *Methylamine* 0° C; *Äthylamine* 40° C; *Propylamine* 90° C; *Butylamine* 160—180° C. Trägt man die log-Werte der relativen Retentionszeiten gegen die Zahl der Kohlenstoffatome der einzelnen Amine auf, so erhält man für die Methylamine, Äthylamine usw. jeweils eine Gerade. Für die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung der einzelnen Amine geben die Verff. eine Standard-Abweichung von ± 1,4% an. Die Flächen unter den Kurven werden durch Ausschneiden und Wägen bestimmt. — *Herstellung der freien Amine.* Zur Freisetzung der Amine aus den Hydrochloriden werden etwa 30 KOH-Kügelchen in ein 25 ml-Fläschchen gebracht und dieses mit einer Gummikappe verschlossen. Mit einer Injektionsspritze wird die erforderliche Menge Hydrochloridlösung (0,1—1 ml) eingespritzt und etwa 10—20 sec gewartet, bis die entsprechende flüchtige Base freigesetzt wird. Bei höheren Aminen ist es zweckmäßig, im Wasserbad von 80—100° C zu arbeiten. Mit Hilfe einer Injektionsspritze von 10 ml wird das zu untersuchende Gasgemisch entnommen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2290—2295 (1960). Forsch. Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSSR). — [2] Green, G. E.: Nature **180**, 295 (1957). — [3] Franc, J., u. M. Wurst: Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 701 (1960); vgl. diese Z. **178**, 135 (1960). O. Abel

Eine Übersicht über die Methoden der Aldehydbestimmung auf Grund der Oxydation mit Silberoxid gibt Z. Bellen[1] an Hand von 13 Literaturzitaten und unter Hinweis auf eine eigene Arbeit über die Bestimmung von Formaldehyd in technischem Urotropin[2].

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 675—683 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. f. anal. Chem. am Inst. f. allgem. Chem. Warschau (Polen). — [2] Bellen, Z., u. B. Sękowska: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 25 (1959); vgl. diese Z. **178**, 307 (1961). A. Kurtenacker

Eine Methode der Acetal-, Ketal- und Vinyläther-bestimmung schlagen B. Buděšínský und J. Körbl[1] vor. Sie beruht auf der Hydrolyse dieser Stoffe mit HBr zu den entsprechenden Carbonylverbindungen, deren Oximierung im alkalischen Medium und potentiometrischer Titration des Hydroxylaminüberschusses mit Kaliumcyanoferrat(III)-lösung. Da die übliche alkalimetrische Beendigung der Analyse unterbleibt, kann zur Hydrolyse Bromwasserstoffsäure höherer Konzentration benützt werden, was sich als Vorteil besonders bei schwer verseifbaren Acetalen und Ketalen erweist. — *Arbeitsweise.* Die Mehrzahl der Acetale, Ketale

und Vinyläther wird in 1 m-Bromwasserstoffsäure bei 100° C im Laufe von 30 min quantitativ hydrolysiert. Dazu werden ungefähr 0,8—1,0 mVal des zu analysierenden Stoffes in einem 20 ml-Schliffkolben mit genau 10 ml Bromwasserstoff-Hydroxylaminlösung (1,0 m-HBr; 0,1 m-$NH_2OH \cdot HCl$) gemischt. Der Kolben wird geschlossen und der Stöpsel mit starken Federn festgehalten, damit auch unter dem erhöhten Druck im siedenden Wasserbad die Dichtung einwandfrei ist. Im Wasserbad bleibt der Kolben 30 min lang. Nach vollständigem Abkühlen werden 1,5 ml 10 m Kalilauge zugegeben, der Kolben wieder geschlossen und bei Zimmertemperatur nochmals 30 min stehengelassen. Danach wird der Kolbeninhalt mit Hilfe von 10—15 ml Wasser und 10 ml 10 m Kalilauge quantitativ in das Becherglas des Potentiometers übergeführt und mit 0,1 m $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung titriert. Das Potential der Inflexion beträgt ungefähr — 200 mV. Unter den gleichen Bedingungen wird auch ein Blindversuch durchgeführt. 1 ml 0,1 m $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung entspricht 0,05 mVal Acetal-, Ketal- oder Vinyläthergruppe.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 697—702. Forschungsinst. f. Pharmazie u. Biochem., Prag (ČSSR). R. Fresenius

Einen colorimetrischen Nachweis für 2-Heptanon und andere Ketone beschreiben C. W. Haidle und S. G. Knight[1]. Die Methode beruht auf der Bildung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons, das mit Natronlauge eine Färbung ergibt. Sie wurde ausgearbeitet, um kleine Mengen 2-Heptanon zu erfassen, die aus Caprylsäure bei der Einwirkung von Penicillium roqueforti entstehen. — *Arbeitsweise.* Man gibt die Probelösung (siehe unten) in einer 18 mm-Colorimeter-Küvette zu 0,5 ml 0,1%iger 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in 2 n Salzsäure und füllt mit Wasser auf 4,5 ml auf. Man schüttelt lebhaft um und läßt genau 20 min stehen. Dann gibt man 3,0 ml 95%iges Äthanol zu, schüttelt wieder um, läßt erneut 20 min stehen und gibt 1,0 ml 6 n Natronlauge zu. Man schüttelt um und mißt nach 10 min die Extinktion bei 540 nm. Die Werte werden einer Eichkurve entnommen. Die Bestimmung ist bei Mengen zwischen 0,25 und 3,0 µmol mit einer Genauigkeit von ± 0,03 µmol durchführbar. Man kann sie auch für andere *Ketone, Ketosäuren* und *Aldehyde* verwenden. — *Probelösung.* Die anfallenden Lösungen wurden hier zunächst einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Dabei gehen 5—10% des Ketons verloren. Diesen Fehler kompensiert man dadurch, daß man die Standardlösungen ebenfalls mit Wasserdampf destilliert. Man verwendet 4,0 ml Destillat, das in 30 Tropfen/min anfallen soll.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **39**, 536—537 (1960). Dep. Bacteriol., Univ. of Wisconsin, Madison, Wisc. (USA). Ursula Baumann

Zur Bestimmung von Chloroform in wäßrigen Lösungen beschreibt E. A. Robinson[1] eine Methode, die auf der Titration der durch Hydrolyse mit wäßriger Kalilauge gebildeten Chloridionen beruht. — *Arbeitsweise.* Ein 30 ml-Pyrexkölbchen wird etwa zur Hälfte mit 7 n Kalilauge gefüllt und gewogen. Die wäßrige Probelösung mit 0,2—3 mg Chloroform/ml wird mit Hilfe einer kleinen Waschflasche zugegeben, wobei das Röhrchen in die Lösung eintauchen muß. Man versetzt mit so viel Lösung, daß das Kölbchen fast voll ist. Man verschließt sofort mit einem Stopfen und bestimmt die Probemenge durch erneutes Wägen des Kölbchens. Durch mehrmaliges Umkippen wird gemischt und mindestens 6 Std bei 20° C stehen gelassen. Danach wird die Lösung quantitativ in 25 ml 4 n Salpetersäure gegossen, mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit 4 n Salpetersäure bis zur Entfärbung titriert. Man versetzt mit 1 ml Salpetersäure in Überschuß, gibt 20 ml 0,1 n Silbernitratlösung zu und filtriert. Im Filtrat werden die überschüssigen Silberionen mit 0,1 n Kaliumrhodanidlösung nach Volhard zurücktitriert. —

Die Beleganalysen weisen bei Chloroformmengen von 5—56 mg einen maximalen Fehler von — 0,8% auf.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 305—308 (1960). Res. Dept., A.R. Davis & Co., Ltd., Grafton Rd., Croydon (England). H. GARSCHAGEN

Die Jodoformbestimmung durch Photooxydation von S. BOSE[1] haben R. M. VERMA und S. BOSE[2] durch Verwendung einer Quecksilberdampflampe von 80 Watt Leistung verbessert. Man belichtet die Probe, die 0,1 g Jodoform in 5—10 ml Äthanol enthalten soll, nach Zusatz von je 15 ml Benzol und Äther, 10 ml 0,1 n Thiosulfatlösung und 100 ml Wasser mit der Lampe aus etwa 12—15 cm Entfernung 10 min lang und schüttelt dabei jede Minute kräftig. Die Belichtung wird für weitere 10 min fortgesetzt, wobei nur jede 2. min umgeschüttelt werden muß. Diese Prozedur wird solange fortgesetzt (später alle 5 min schütteln), bis sich in der organischen Phase keine Braunfärbung beim Belichten mehr zeigt. Jetzt wird der Thiosulfatüberschuß mit 0,02 n Jodlösung nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid und 1 ml Stärkelösung zurücktitriert. Ebenso wird eine Blindprobe ohne Jodoform behandelt. Die Fehler liegen unter 1%.

[1] J. Indian chem. Soc. **37**, 540—542 (1960). Dep. Chem., Mahakoshal Mahavidyalaya, Jabalpur, Indien. — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1137 (1958); vgl. diese Z. **167**, 129 (1959). KLAUS BRODERSEN

Um die Bestimmung organischer Säuren mittels Papierchromatographie zu vereinfachen, verwenden J. PÁSKOVÁ und V. MUNK[1] eine Mischung aus Bromkresolgrün, Bromphenolblau, Kaliumpermanganat und Natriumcarbonat, die mit verschiedenen organischen Säuren jeweils charakteristische Färbungen ergibt (Farbtabelle im Original). Mit dem neuen Reagens ist es nicht nur möglich, Säuren mit verschiedenen R_f-Werten zu identifizieren, sondern auch solche mit sehr ähnlichen R_f-Werten. — *Ausführung.* Die organischen Säuren werden durch eindimensionale Papierchromatographie nach der absteigenden Methode getrennt. Die Verff. verwenden hierzu Whatman-Filterpapier Nr. 1 in Bögen von 33×18 cm Größe und als Lösungsmittel ein n-Butanol-Ameisensäure-Wassergemisch (10:1:5). Die Laufzeit beträgt bei Zimmertemperatur 18 Std. Danach werden die Chromatogramme 4—6 Std im Luftstrom bei Zimmertemperatur getrocknet. Kurz vor der Entwicklung mischt man die beiden Reagentien I und II (siehe unten) im Verhältnis 1:1 (Reagensgemisch ist nur 5—10 min stabil) und besprüht sofort die Chromatogramme. 2—5 min später erreichen die einzelnen Färbungen ihre größte Intensität, die dann wieder abnimmt. — *Reagens I.* 0,075% Bromkresolgrün und 0,025% Bromphenolblau in absol. Äthanol. — *Reagens II.* 0,5% Kaliumpermanganat und 1% Natriumcarbonat in dest. Wasser.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 241—243 (1960). Zentr. Unters. Inst. d. Nahrungsmittelind., Prag-Smichov (ČSSR). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Die gaschromatographische Trennung von unveresterten Fettsäuren läßt sich nach L. D. METCALFE[1] wesentlich verbessern, wenn man als stationäre Phase einen mit Phosphorsäure vorbehandelten Polyester verwendet. Das Füllmaterial besteht aus 25% (g/g) Diäthylenglykoladipinsäurepolyester (Lac-2-R-446, Cambridge Industries Co., Inc.) und 2% 85%iger Phosphorsäure auf Celite 545 (60—80 mesh, säuregewaschen). Zu dem in Chloroform gelösten Polyester gibt man das Celite sowie die Phosphorsäure und entfernt unter dauerndem Rühren das Lösungsmittel auf einem Dampfbad. Anschließend wird 24 Std im Vakuumofen bei 60° C getrocknet, das fertige Füllmaterial in die Säule (100 cm lang, 0,4 cm ⌀) gefüllt und

vor dem erstmaligen Gebrauch 16 Std auf 220° C erhitzt. — Das Füllmaterial kann mehrere Wochen verwendet werden. Als günstigste Trennbedingungen für gesätt. und ungesätt. Fettsäuren von C_{12}—C_{22} empfiehlt der Verf.: Temperatur der Säule 230° C, Temperatur des Probeneinlaßteiles 270° C, Trägergasmenge 45 ml Helium/min, Probenmenge 0,003 ml. Die Säuren werden in Form symmetrischer Peaks eluiert (C_{22} nach etwa 50 min). — Die Säulenfüllung ist auch zur Trennung von Fettsäuremethylestern geeignet, wenn die Kolonnentemperatur auf 180° C erniedrigt wird.

[1] Nature (London) **188**, 142—143 (1960). Armour Ind. Chem. Co., Chicago, Ill. (USA). H. Garschagen

Diazotiertes p-Nitranilin als Sprühreagens für Ammoniumsalze von aliphatischen Säuren auf Papierchromatogrammen empfiehlt A. E. Whitfield[1]. — *Arbeitsweise.* 1 g p-Nitranilin wird in der Wärme in einer Mischung von 2 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser gelöst und mit Wasser auf 180 ml verdünnt. Bei Zimmertemperatur wird mit 20 ml 5%iger Natriumnitritlösung versetzt und geschüttelt, bis die Lösung klar geworden ist. Das Reagens ist bei + 4° C 3 Monate lang beständig, Ausscheidungen werden vor Gebrauch abfiltriert. — Die mit ammoniakalischem Fließmittel entwickelten Papierchromatogramme werden 15 min bei Zimmertemperatur in einer dunstfreien Atmosphäre aufgehängt, danach mit der Diazolösung und sofort anschließend mit 15%iger wäßriger Natriumcarbonatlösung besprüht. Die Ammoniumsalze der Carbonsäure erscheinen hierbei als rote Flecken, die auch nach dem Trocknen mehrere Wochen beständig sind, wenn die Streifen in dunstfreier Luft aufbewahrt werden. 0,1 μ Mole von aliphatischen Monocarbonsäuren konnten noch gut nachgewiesen werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 350—351 (1960). Enzyme Res. Lab., Hosp. Sick Children (England). H. Garschagen

Eine Mikromethode zur Bestimmung der Lävulinsäure beschreiben Nai-Siang Jiang und D. P. Groth[1]. Man gibt 2,5—25 μg der Lävulinsäure in alkoholischer Lösung zu 0,05 ml 10%iger alkoholischer Schwefelsäure (siehe unten) und verdünnt mit 95%igem Alkohol auf 2 ml. Dazu gibt man 1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinreagens (siehe unten) und läßt 20 min bei Zimmertemperatur stehen. Man setzt der Probe 4 ml 0,5 n Natronlauge zu, schüttelt lebhaft um und zentrifugiert 3 min. Man mißt die Extinktion der wäßrigen Schicht bei 540 nm und entnimmt die Werte einer Eichkurve. Wenn die Lävulinsäure in wäßriger Lösung anfällt, bringt man diese auf p_H 8 und dampft sie im Vakuum zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 0,15 ml 95%igem Alkohol auf, gibt 0,05 ml alkoholische Schwefelsäure zu und arbeitet weiter, wie oben beschrieben. — *Alkoholische Schwefelsäure.* Man gibt vorsichtig unter Kühlung 5 ml konz. Schwefelsäure zu 30 ml 95%igem Alkohol und füllt mit Alkohol auf 50 ml auf. — *2,4-Dinitrophenylhydrazinreagens.* Man kocht 125 mg Dinitrophenylhydrazin mit 250 ml Benzol 15 min am Rückfluß. Es soll eine klare Lösung entstehen.

[1] Analyt. Biochemistry (N. Y.) **1**, 40—43 (1960). Depts. Pharmacol. Biochem., Emory Univ., Atlanta, Ga. (USA). Ursula Baumann

Die Bestimmung von Glycerin und Anilin nebeneinander, die bei der fermentativen Glyceringewinnung eine Rolle spielt, kann nach F. Polak und L. Wilkosz[1] durchgeführt werden, indem man Anilin bromatometrisch, Glycerin nach dem Perjodatverfahren titriert. Anilin wird mit Bromatlösung auf 1% genau erfaßt, ohne daß Glycerin stört. Bei der Glycerinbestimmung würde aber das anwesende Anilin durch Perjodat in wechselnder Menge mitoxydiert werden. Das

Anilin wird deshalb vor der Bestimmung in Form von unlöslichem Tribromanilin entfernt. Die in der Lösung vorhandenen Chlor- und Bromionen, die ebenfalls stören würden, werden gleichzeitig als Silbersalze gefällt und auch entfernt. — *Ausführung.* Man versetzt die Probe, die nicht mehr als 200 mg Glycerin enthalten soll, in einem 100 ml-Meßkolben mit 22,06 g KBr und 24,4 ml Salzsäure (D 1,125) je 1 g Probe und füllt mit Wasser zur Marke auf. Zur Anilinbestimmung titriert man 10 ml der Lösung unter ständigem Schütteln mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung bis zur ersten bleibenden Gelbfärbung der über dem Niederschlag befindlichen klaren Lösung. 1 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 1,550 mg Anilin. Man neutralisiert nun die austitrierte Lösung mit 0,5 n Natronlauge gegen Methylorange als Indicator, gibt 5 Tr. gesätt. K_2CrO_4-Lösung zu und titriert die Halogenionen mit 1 n $AgNO_3$-Lösung bis zum Farbumschlag. Zur Glycerinbestimmung versetzt man weitere 10 ml der obigen Lösung mit allen genannten Reagentien einschließlich der Lauge und $AgNO_3$-Lösung aber ohne die Indicatoren, filtriert und wäscht den Niederschlag mit dest. Wasser. Das Filtrat wird mit 5 ml 0,1 n HJO_4-Lösung (0,1 Mol $NaJO_4$ + 100 ml 1 n Schwefelsäure im Liter) versetzt und 15 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann fügt man 10 ml gesätt. $NaHCO_3$-Lösung, 15 ml 0,1 n Arsenitlösung und 1 ml 10%ige KJ-Lösung zu, läßt 15 min stehen und titriert den Arsenitüberschuß mit Jodlösung zurück (Verbrauch C ml 0,1 n Jodlösung). Ein Blindversuch wird genauso, aber ohne Zusatz der Probe durchgeführt (Verbrauch C′ ml 0,1 n Jodlösung). Man findet Milligramm Glycerin = 2,301 (C — C′).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 947—957 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. chem. Technol., Univ. Krakau (Polen). A. Kurtenacker

Die störenden Faktoren bei der Bestimmung von Citronensäure nach ihrer Pyridin-Acetanhydrid-Methode[1] in Gegenwart von Casein untersuchten J. R. Marier und M. Boulet[2]. Um bei der Prüfung von Magermilch eine störende Opalescenz zu vermeiden, wird empfohlen, den p_H-Wert durch Alkalizusatz über 12,3 zu legen. Casein, das für Modellversuche verwendet werden soll, muß nach Fällung mit Salzsäure aus Milch mindestens 7mal in 0,1 m Natriumacetatlösung resuspendiert werden, damit eine Störung der Citrat-, Calcium- und Lactosebestimmung verhindert wird. Diese Versuche werden ausführlich beschrieben.

[1] Marier, J. R., u. M. Boulet: J. Dairy Sci. **41**, 1683 (1958); **42**, 1885 (1959). — [2] J. Dairy Sci. **43**, 1414—1420 (1960). Div. Appl. Biol., Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). A. Niemann

Die Bestimmung von Glucose, Fructose und Saccharose nehmen E. Michalski, K. Czarnecki und M. Ignaczak[1] amperometrisch vor. Die Zucker werden mit Cer(IV)-perchlorat oxydiert, der Überschuß an Oxydationsmittel wird mit Natriumoxalat amperometrisch ohne äußere Spannung zurücktitriert. Es kann auch die Dead stop-Methode angewendet werden. Als Indicatorelektrode dient ein blanker Platindraht, Vergleichselektrode ist die gesätt. Kalomelelektrode. Zur *Bestimmung von Glucose* wird die Probe mit dem 2fachen Überschuß an Oxydationsmittel (0,1 n Cer(IV)-perchloratlösung in 1 n Perchlorsäurelösung[2]) versetzt und 35 bis 45 min auf 60° C erhitzt. Nach dem Abkühlen titriert man mit 0,15 n Natriumoxalatlösung in 1 n Perchlorsäure. Bei 0,6—8 mg Glucose beträgt die Standardabweichung 0,10—0,75%. Zur *Bestimmung von Fructose und Saccharose* wird zur vollständigen Oxydation 45 bzw. 50 min erhitzt. Bei Fructose beträgt der Fehler für 0,6—12,5 mg 0,09—0,8%, bei Saccharose für 0,6—7 mg 0,15—0,93%.

[1] Talanta (London) **5**, 137—140 (1960). Inorgan. Chem. Dep., Univ. Łódź (Polen). — [2] Smith, G. F., u. C. Getz: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 339 (1940); vgl. diese Z. **122**, 429 (1941). Margot Zimmermann

Eine neue Tüpfelreaktion auf verschiedene Nitrobenzolderivate gründet V. ANGER[1] auf die Tatsache, daß einige Nitrobenzolabkömmlinge bei Anwesenheit von Devardalegierung Diphenylbenzidin zu Diphenylbenzidinblau oxydieren. — *Arbeitsweise.* In einem gut gereinigten Reagensglas werden zu 0,5 ml Diphenylbenzidinreagens (1 mg Diphenylbenzidin/10 ml 80%iger Schwefelsäure) 1 Tr. der wäßrigen oder alkoholischen Probelösung und 1 Tr. Reduktor (siehe unten) gegeben und das Reagensglas im siedenden Wasserbad erwärmt. Bei positivem Ausfall der Reaktion tritt nach 1—5 min eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung auf. Bei Vorliegen geringer Mengen empfiehlt sich ein parallel angesetzter Blindversuch. — Positive Reaktionen zeigen: *p-Bromnitrobenzol, 2,4-Dinitrochlorbenzol, o-Nitranilin, o-Nitrophenol* (grün), *p-Nitrophenol* (schwache Reaktion), *o-Nitrophenolsulfonsäure, 2,4-Dinitrophenol, Pikrinsäure, 2,4-Dinitranilin, p-Nitro-o-toluidin, 2,2'-Dinitromethylendiphenylamin, p-Nitrophenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 3,4-Dinitroacetanilid, p-Dinitrobenzol, p-Nitrophenylarsonsäure.* Keine Reaktion zeigen: *Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, m-Dinitrobenzol,* 2,4,6-*Trinitrotoluol, o-Chlornitrobenzol, 1,4-Dichlornitrobenzol, 4-Chlor-2-nitrotoluol, m-Nitranilin, 2,4-Dinitrodiphenylamin, p-Nitrobenzaldehyd, p-Nitrobenzoesäure, 3-Nitrophthalsäureanhydrid, o,o'-Dinitrodisulfid, p,p'-Dinitrodisulfid.* — Die Reaktion läßt sich zur Unterscheidung isomerer Nitrobenzolderivate anwenden, z. B. zur Unterscheidung von o- und p-Chlornitrobenzol. Der Reaktionsmechanismus wird vom Verf. diskutiert. — *Reduktor.* 10 mg fein gepulverte Devardalegierung werden in 10 ml Wasser suspendiert; das Reagens ist vor Gebrauch zu schütteln.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 827—830. Forschungslab., Fa. Loba Chemie, Wien XIX (Österreich). H. GARSCHAGEN

Zur quantitativen Analyse von Gemischen aus Phenol, o-, m- und p-Kresol, m- und p-Äthylphenol und sämtlichen isomeren Xylenolen verwenden M. J. BASTIN-MERKEMAN und H. G. DIETZ[1] die Gaschromatographie im Verbund mit der Ultraviolettabsorptionsspektrometrie. Letzterer fällt dabei die Aufgabe zu, die vom Gaschromatographen nicht getrennten Fraktionen zu analysieren. Die Verff. arbeiten mit dem Gaschromatographen „Fractovap" (Carlo Erba) mit Wasserstoff als Trägergas. Zur spektrochemischen Analyse benutzen sie das Cary-Spektralphotometer Modell 11 und das Beckman-Spektralphotometer Modell DU. Keine der von den Verff. untersuchten stationären Phasen für die Gaschromatographie — Siliconöl DC 550, Apiezon L und Picein — gestattet eine vollständige Trennung der Komponenten. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit einer kombinierten Kolonne — 5 m-Säule mit Siliconöl DC 550, 4 m-Säule mit Apiezon L und 1 m-Säule mit Picein — bei 180° C Arbeitstemperatur und einer Trägergasgeschwindigkeit von 1 l/Std erzielt. Aber auch unter diesen Bedingungen werden m- und p-Kresol ferner 2,4- und 2,5-Xylenol sowie m- und p-Äthylphenol nicht getrennt. Diese Isomerenpaare werden beim Austritt der jeweiligen Fraktionen aus dem Gaschromatographen kondensiert, in Cyclohexan gelöst und an Hand ihrer bei geeigneten Wellenlängen gemessenen Absorption nach den Regeln der Mehrkomponentenanalyse quantitativ bestimmt (2725 und 2860 Å für m- und p-Kresol, 2815 und 2855 Å für 2,4- und 2,5-Xylenol). Die Konzentration aller übrigen Mischungskomponenten wird aus den im Gaschromatogramm registrierten Elutionsbandenflächen errechnet. Als Bezugsgröße dient dabei die Bande des Cyclohexanons, welches der Analysenprobe als innerer Standard zugesetzt wird. Das Analysenverfahren liefert, außer beim 3,5-Xylenol und den Äthylphenolen, eine Genauigkeit von 5%. Wegen der Einzelheiten der Arbeitsweise sei auf das Original verwiesen. Dort sind auch die gemessenen Werte der Retentionszeiten angegeben.

[1] Chim. analytique 42, 493—497 (1960). Lab. Rech. physiques, Ateliers Construct. Electr., Charleroi (Belgien). H. HARTKAMP

Die photometrische Bestimmung von Phenolen, Arylaminen und Aldehyden mit 3-Phenyl-5-nitrosamino-1,2,4-thiodiazol (Phenitrazol) als Reagens empfehlen M. Pesez, J. Bartos und J.-F. Burtin[1]. Phenitrazol dehydriert in saurem Medium zu einer Diazoverbindung, die direkt mit Phenolen und aromatischen Aminen zu Farbstoffen kondensieren kann. Die Bestimmung der Aldehyde erfolgt über die entsprechenden Phenylhydrazone, die mit dem Reagens Formazane bilden. Hundertstel Milligramme der verschiedenen Stoffe können noch erfaßt werden. Das Verfahren ist also bedeutend empfindlicher, als z. B. das Phenolbestimmungsverfahren mit diazotierter Sulfanilsäure oder mit diazotiertem p-Nitranilin. Die Verff. haben 12 verschiedene Phenole (darunter C_6H_5OH, die isomeren Dihydroxybenzole, Aminophenole, Naphthole usw.) untersucht, die sämtlich bestimmbar sind. Weiter sind bestimmbar Anilin, Mono- und Dimethylanilin und von Heterocyclen Carbazol und Indol; dagegen reagieren Histidin, Histamin, Theophyllin, Coffein, Adenin, Thymin und Guanin nicht. Die 8 untersuchten Aldehyde können bestimmt werden, Ketone und die gewöhnlichen Zuckerarten reagieren nicht. — *Ausführung.* Das Reagens wird nach J. Goerdeler[2] hergestellt. *Zur Bestimmung der Phenole und Arylamine* versetzt man 1 ml der alkoholischen Lösung der Probe mit 1 ml der 0,4%igen alkoholischen Lösung von Phenitrazol und 1 ml Perchlorsäure (55° Bé). Man läßt 5 min stehen, und zwar im Falle der Phenole bei Raumtemperatur, in den anderen Fällen bei 0° C, kühlt anschließend auf jeden Fall auf 0° C, fügt 3 ml eisgekühlte 20%ige Natronlauge zu und photometriert 5 min später bei Raumtemperatur bei der Wellenlänge des betreffenden Absorptionsmaximums (aus einer Tabelle im Original zu entnehmen). — *Aldehydbestimmung.* Man mischt 1 ml der alkoholischen Aldehydlösung mit 0,5 ml 0,5%iger wäßriger Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat, läßt 20 min bei Raumtemperatur stehen, kühlt auf 0° C, fügt 1 ml eisgekühlte Reagenslösung [Gemisch gleicher Volumina Perchlorsäure (55° Bé) und 0,4%iger alkoholischer Phenitrazollösung] zu, versetzt nach 5 min Stehen bei 0° C mit 3 ml eisgekühlter 20%iger Natronlauge und photometriert nach weiteren 5 min Stehen bei 0° C.

[1] Talanta (London) **5**, 213—215 (1960). Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris (Frankreich). — [2] Goerdeler, J.: Chem. Ber. **87**, 66 (1954). — Goerdeler, J., u. K. Deselaers: Chem. Ber. **91**, 1025 (1958). H. Kurtenacker

Zur indirekten Bestimmung von Thioglykol-, Thiomilch- und Thioäpfelsäure werden nach F. Buscaróns, J. Artigas und C. Rodriguez-Roda[1] die Mercaptoverbindungen mit Kaliumchromat oxydiert, der Überschuß wird photometrisch mit o-Dianisidin bestimmt. — *Arbeitsweise.* Zu 2 ml Kaliumchromatlösung (200 mg CrO_4^{2-}/100 ml), die sich in einem 100 ml-Meßkolben befinden, gibt man aus einer Mikrobürette eine gemessene Menge der zu untersuchenden Mercaptoverbindung (Schutzgas verwenden). Man versetzt mit 2—3 ml 5 n Schwefelsäure und nach 5—10 min mit 0,5 ml o-Dianisidinlösung (0,5 g werden in 50 ml Aceton gelöst und mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt). Nach 5—25 min wird bei 470 nm photometriert. Noch 0,1—5 μg der Mercaptoverbindung/ml können bestimmt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 217—218 (1960). Analyt. Chem. Dept., Fac. Sci., Univ. Barcelona (Spanien). H. Garschagen

Ein Verfahren zur potentiometrischen Titration aliphatischer und aromatischer primärer, sekundärer und tertiärer Amine nebeneinander beschreibt W. Huber[1] an dem Beispiel eines Gemisches aus *Butylamin, Dibutylamin, Trimethylamin, Anilin, Methylanilin* und *Pyridin*. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch aus Eisessig, Dioxan und Nitromethan (5:75:20); titriert wird mit Perchlorsäure in Dioxan unter Verwendung des Elektrodensystems Glas-Kalomel-Elektrode.

Durch die erste direkte Titration wird die Summe der aliphatischen und aromatischen Amine erfaßt. Die zweite Titration erfolgt nach Zusatz von Essigsäureanhydrid; sie erfaßt die Summe der tertiären aliphatischen und aromatischen Amine, da die primären und sekundären Amine mit Essigsäureanhydrid zu nichtbasischen Produkten acetyliert werden. Zu einer dritten Probe fügt man Salicylaldehyd und kondensiert dadurch die NH_2-Gruppe zur Schiffschen Base von sehr geringer Basizität. Bei der folgenden Titration ergeben sich 3 Sprünge: 1. Sprung = sekundäre + tertiäre aliphatische Amine, 2. Sprung = sekundäre + tertiäre aromatische Amine + Schiffsche Basen primärer aliphatischer Amine, 3. Sprung = Schiffsche Basen primärer aromatischer Amine. Man wertet am besten aus, indem man die Potentialsprünge mit denen bekannter Substanzen vergleicht. Wasser (über 1%) und NH_3 stören. Organische Säuren in kleiner Menge stören nicht. Das Verfahren ist nicht auf alle Amine anwendbar, es versagt z. B. bei Diaminen.

[1] Angew. Chem. **72**, 865 (1960). Ammoniaklabor. d. Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh. H. KURTENACKER

Zur Mikrobestimmung von Azo- und Diazoniumverbindungen sowie von Nitroarylhydrazinen verwenden J. V. EARLEY und T. S. MA[1] Titan(III)-chlorid. Die Umsetzungen können wie folgt formuliert werden:

1. $C_6H_5N = NC_6H_4NH_2 + 4TiCl_3 + 4HCl \rightarrow C_6H_5NH_2 + p\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 + 4TiCl_4$

2. $2C_6H_5N_2Cl + 2TiCl_3 + 2HCl \rightarrow C_6H_5N = N(NH_2)NC_6H_5 + 2TiCl_4$

3. $p\text{-}NO_2C_6H_4NHNH_2 + 8TiCl_3 + 8HCl \rightarrow p\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 + 8TiCl_4 + NH_3 + 2H_2O.$

Bei Azobenzol tritt quantitativ Benzidinumlagerung ein, und es werden nur 2 Äquivalente $TiCl_3$ verbraucht. Bei den vorstehenden Reaktionen titriert man bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Acetatpuffer. Die Titration in konz. Salzsäure gestattet die Bestimmung der Mehrzahl von Azo- und Nitrosoverbindungen in Gegenwart vieler Nitroverbindungen. Insbesondere werden Mononitroverbindungen in starker Salzsäure nicht durch $TiCl_3$ reduziert, wenn die Reaktivität der Nitrogruppe nicht durch Substituenten erhöht ist. Die Titration der Azoverbindungen und der Nitroarylhydrazine erfolgt nach der früher mitgeteilten Vorschrift[2]. Zur Titration von Azoverbindungen in Gegenwart von Nitroverbindungen und Nitroarylhydrazinen sowie zur Bestimmung von Diazoniumgruppen reduziert man mit einem 100%igen Überschuß an $TiCl_3$. Die Genauigkeit der Methode liegt bei $\pm$ 0,2%.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 685–692. Dep. of Chem., Brooklyn College, Brooklyn 10, N. Y. (USA). — [2] MA, T. S., u. J. V. EARLEY: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 129; vgl. diese Z. **171**, 222 (1959/60). R. FRESENIUS

Die Polarographie von Arsonsäuren. C. P. WALLIS[1] berichtet über Versuche zur Polarographie von Arsonsäuren, bei denen interessante Anomalien beobachtet worden sind. An Polarogrammen mit dem Kathodenstrahlpolarographen sowie mit einem Handpolarographen (an Ag,AgCl-Anode, in 0,02 n Chloridlösungen) sowie an parallel aufgenommenen Elektrocapillarkurven wird für saure Lösungen von *o-Nitrobenzolarsonsäure*, *Thoron-Reagens* (*o-[2-Hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthyl-azo]-benzolarsonsäure*) und *o-(1,8-Dihydroxy-3,6-disulfo-2-naphthyl-azo)-benzolarsonsäure* in halbneutralisierter 0,1 m Chloracetat- oder in halbneutralisierter 0,1 n Acetat-Pufferlösung festgestellt, daß das Spitzenpotential vom p_H-Wert abhängt,

daß die Gegenwart oberflächenaktiven Materials (0,02% Lissapol N) aber die Spitzen vollständig unterdrücken kann. Da eine katalytische Wasserstoffstufe bei den beobachteten Spitzenpotentialen unwahrscheinlich ist, wird vermutet, daß die Erscheinungen in allen drei Fällen auf die unterschiedlich leichte Reduzierbarkeit der primär adsorbierten Verbindungen zurückzuführen ist.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 307—313 (1960). Dep. Biochemistry, Univ. Edinburgh (Schottland). K. Cruse

Eine fluorimetrische Methode zur Bestimmung von o-Phthalsäure durch Überführung in Fluorescein beschreiben G. A. Thommes und E. Leininger[1]. In dem optimalen Meßbereich von 50—5000 μg kann die Bestimmung auf 5% genau ausgeführt werden, selbst wenn beträchtliche Mengen der in o-Phthalsäure üblicherweise vorkommenden Verunreinigungen (z. B. Benzoesäure, m- und p-Phthalsäure, α-Naphthochinon) vorhanden sind. — *Arbeitsweise.* 1,0 ml wäßrige Probelösung (feste Proben werden in Wasser, gegebenenfalls unter Zugabe von etwas Natronlauge, gelöst) wird in einem 5 ml-Becherglas aus einer graduierten 1 ml-Pipette mit 0,04 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Zugabe von 5—10 mg Resorcin (chem. rein) wird gründlich gerührt und 1,5 Std in einem Trockenschrank auf 125° C erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird mit Wasser quantitativ in einen 200 ml-Meßkolben übergespült und zur Marke aufgefüllt. Bei hohen Gehalten an o-Phthalsäure wird zwecks Erreichen einer klaren Lösung etwas verd. Natronlauge zugefügt. Ein aliquoter Teil von 10 ml wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 2 n Natronlauge aufgefüllt und die Fluorescenz dieser Lösung in einem Fluorimeter gemessen. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve, die in analoger Weise mit Hilfe von Standard-Kaliumhydrogenphthalatlösungen aufgestellt wurde. Ein Reagentienblindwert braucht nicht berücksichtigt zu werden, jedoch führt man ihn zur Kontrolle mit aus.

[1] Talanta (London) **5**, 260—263 (1960). Kedzie Chem. Lab., State Univ. East Lansing, Mich. (USA). H. Garschagen

Zwei Wege für die polarographische Simultanbestimmung von Pyridoxal und Pyridoxal-5-phosphat haben O. Manoušek und P. Zuman[1] ausgearbeitet. Beide Substanzen werden bei praktisch gleichen Halbstufenpotentialen reduziert, sie lassen sich aber mit genügender Genauigkeit aus der Stufenhöhendifferenz in saurer und in alkalischer Lösung ermitteln, sofern nicht der Weg über die Oxime gewählt wird, die in Veronalpufferlösung bei verschiedenen Halbstufenpotentialen reduziert werden. — *Arbeitsvorschrift.* Zunächst wird das Gemisch in 0,05 m Perchlorsäurelösung oder in Pufferlösung von p_H 2 polarographiert und die gemeinsame Stufe bei — 0,87 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode vermessen. Da die Pyridoxalstufe mit steigendem p_H-Wert wächst, die Phosphatstufe demgegenüber aber nur unmerklich, kann in einem anschließenden Polarogramm in Veronal- oder Trimethylamin-Pufferlösung (p_H 9) der Höhenunterschied gegenüber der Höhe in der sauren Lösung zur Auswertung auf den Pyridoxalgehalt ausgenutzt werden. — Werden beide Verbindungen mit Hydroxylamin in die Oxime übergeführt und in Veronalpufferlösung vom p_H 8,95 polarographiert, so sind ihre Stufen bei — 0,872 V (Pyridoxaloxim) und bei — 0,950 V auswertbar, am besten in der Ableitungsschaltung, da dann zwei deutlich getrennte Spitzen resultieren. Ein 50facher Pyridoxalphosphatüberschuß hindert die gleichzeitige Pyridoxalbestimmung dann nicht. Umgekehrt lassen sich allerdings nur mindestens 10% Phosphat neben 90% Pyridoxal zuverlässig bestimmen. — Die Oximierung erfolgt durch 10 min langes Erwärmen der Probelösung ($\sim 10^{-3}$ m) in der Pufferlösung mit 1 ml 0,1 m Hydroxylaminhydro-

chloridlösung je 10 ml auf 70° C. Ein Gehalt von $5 \cdot 10^{-5}$ m beider Substanzen ist noch bestimmbar, als Oxim sogar noch ein Gehalt von $1 \cdot 10^{-5}$ m.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 324—330 (1960). Zentralforschungsinst. d. Lebensmittelind. u. Polarogr. Inst. d. Akad. Wiss. Prag (ČSSR). K. CRUSE

Zur Bestimmung verschiedener Pyrazolonderivate haben R. VASILIEV, V. SCÎNTEIE, I. CHIALDA, E. ŞIŞMAN, J. FRUCHTER und M. JECU[1] bekannte Methoden überprüft und einige neue Methoden vorgeschlagen. — *Die Bestimmung von Antipyrin* durch bromatometrische Titration in stark salzsaurer Lösung (10 ml der wäßrigen Lösung der Probe + 10 ml konz. Salzsäure) unter Zusatz von 1 g KBr und 1 Tr. 0,2%ige Lösung von Äthoxychrysoidin als Indicator gibt genaue Resultate; die (allerdings etwas weniger genaue) gravimetrische Methode auf Grund der Fällung mit Kaliumhexacyanoferrat(II)[2] hat den Vorzug, auch neben Pyramidon, Novalgin und Butazolidin anwendbar zu sein. — *Zur Bestimmung von Pyramidon* wird die Titration mit Perchlorsäure in nichtwäßriger Lösung als das beste Verfahren empfohlen. Man löst eine 0,2—0,3 g Pyramidon entsprechende Menge der Probe in etwa 20 ml Chloroform, gibt 2 Tr. 0,1%iger Lösung von Methylrot in Chloroform als Indicator zu und titriert mit 0,1 n Perchlorsäurelösung in Dioxan bis zum Farbumschlag Orangegelb-Violett. Das Verfahren gibt auch in Gegenwart von anderen Pyrazolonderivaten, von Novocain, Alkaloidsalzen, Coffein, Barbitursäurederivaten usw. genaue Resultate. Weniger geeignet sind das manganometrische, cerimetrische, acidimetrische Titrationsverfahren und ein Verfahren, das auf der Fällung als Cadmiumpyramidonrhodanid, Lösen des Niederschlages in Ammoniak und komplexometrischer Titration des Cadmiums beruht. — *Die Bestimmung von Novalgin* erfolgt am besten jodometrisch und zwar entweder so, daß man die Lösung von 0,2—0,3 g Substanz in 2—5 ml Wasser mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung titriert, oder so, daß man die Lösung der Probe in 5 ml Wasser mit 10 ml Äthanol und 10 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt und dann mit 0,1 n Jodlösung bis zur Gelbfärbung titriert. Bei der letzten Arbeitsweise stören Pyramidon, Antipyrin, Coffein und Natriumbenzoat nicht. — Für *Butazolidin* (3,5-Dioxy-1,2-diphenyl-4-n-butylpyrazolidin) gibt die Titration mit 0,1 n Natronlauge in alkoholischem Medium unter Verwendung von Kresolrot als Indicator genaue Resultate, während die Titration mit 0,1 n Natronlauge in Acetonlösung gegen Phenolphthalein als Indicator[3] um etwa 1% zu hohe Werte liefert.

R. VASILIEV, V. SCÎNTEIE und I. CHIALDA[4] haben in Zusammenhang mit der obigen Arbeit die *Bestimmung von Phenylbutazon (Butazolidin)* durch Titration mit Alkalilauge in bezug auf die Einflüsse des Lösungsmittels und des Indicators nochmals sehr eingehend untersucht. Wie zum Vergleich ausgeführte potentiometrische Titrationen zeigen, werden die besten Ergebnisse erhalten, wenn die Analysenlösung am Schluß der Titration Aceton und Wasser im Volumenverhältnis 1:1 enthält und wenn Phenolrot als Indicator angewendet wird. Die statistische Auswertung ergibt dann $S_M = \pm 0{,}02$, $S = \pm 0{,}08$, $A = 99{,}82 \pm 0{,}05$. — *Ausführung.* Man löst etwa 0,5 g Phenylbutazon in 30 ml Aceton, fügt 15 ml Wasser und 2—3 Tr. Phenolrotindicator zu und titriert mit 0,1 n Natronlauge bis zum Farbumschlag Gelb → Violett. Die Titerstellung der Natronlauge erfolgt gegen reines Phenylbutazon unter den gleichen Bedingungen. Zu berücksichtigen ist, daß zur vollständigen Auflösung der Probe in Aceton 10—15 min erforderlich sind.

[1] Farmacia (Bucureşti) 8, 121—132 (1960) [Rumänisch]. (Mit engl., franz. u. dtsch. Zus.fass.) Inst. f. pharmaz. Forsch. u. Arzneimittelkontrolle, Bukarest (Rumänien). — [2] KOLTHOFF, I. M.: J. Amer. pharmac. Assoc. **22**, 947 (1933); vgl. diese Z. **101**, 380 (1935). — [3] Brit. Pharm. Suppl. **1955**, S. 64. — [4] Rev. Chim. (Bukarest) **11**, 715—718 (1960) [Rumänisch]. A. KURTENACKER

Polarographie von Halogeno- und Cyano-Pyridinen. E. Laviron[1] hat in Fortsetzung früher beschriebener Untersuchungen über das polarographische Verhalten einfach substituierter Pyridine[2], über das Verhalten von Chloro-, Bromo- und Cyanopyridinen berichtet. Alle drei Bromoderivate und die 4-Chloro-Verbindung zeigen danach in gepufferter Lösung eine vom p_H unabhängige, zweielektronige Stufe, solange der p_H-Wert nicht pK_a übersteigt. Dann wächst nämlich $E_{1/2}$ linear mit dem p_H-Wert an und oberhalb p_H 8 sinkt die Stufenhöhe, bis die Stufe bei p_H 10 verschwindet. Die N-Methylverbindungen zeigen diese Anomalie nicht, die als kinetische Stufe mit extremer Rekombinationsgeschwindigkeit gedeutet wird. — Während die 2- und 4-Cyanoverbindung in saurer Lösung zum Amin (vierelektronig) reduziert wird, schwindet die Stufenhöhe oberhalb p_H 5. Die 3-Cyanoverbindung liefert demgegenüber eine einelektronige Stufe bis zum p_H-Wert 9. Die Hydrolysiergeschwindigkeit der Cyanoverbindungen wird polarographisch gemessen und für Picolinamid zu 0,12, für 2-Cyanopyridin zu 0,70 und für Isonicotinamid zu $0{,}53 \cdot 10^3$ l/Msec bestimmt.

[1] C. R. Acad. Sci. **250**, 3671—3673 (1960). Lab. Chim. générale, Fac. Sci., Dijon (Frankreich). — [2] Tirouflet, J., u. E. Laviron: C. R. Acad. Sci. **246**, 217 (1958); **247**, 397 (1958). — Laviron, E., u. J. Tirouflet: C. R. Acad. Sci. **248**, 826 (1959).

K. Cruse

Die thermische Zersetzung der Tetraphenyloborate von 8-Hydroxychinolin (Oxin), 2-Methyl-, 5,7-Dichlor-, 5,7-Dibrom- und 5,7-Dijod-oxin haben W. W. Wendlandt, J. H. van Tassel und G. R. Horton[1] mit Hilfe der Thermowaage und der differentiellen Thermoanalyse untersucht. Die Salze von Oxin und 2-Methyloxin beginnen bereits bei 50 bzw. 70° C unter Gewichtsverlust zu zerfallen, während die Dihalogenderivate bis 127° (Dibrom-), 150° (Dichlor-) bzw. 203° C (Dijod-) stabil sind. Diese ausgezeichnete thermische Beständigkeit läßt es aussichtsreich erscheinen, die genannten halogenierten Amine in Form ihrer Tetraphenyloborate gravimetrisch zu bestimmen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 332—336 (1960). Dep. of Chem., Texas Technol. College, Lubbock, Texas (USA). H. Kurtenacker

Zur Bestimmung von Piperazin beschreibt I. Grecu[1,2] gravimetrische und volumetrische Verfahren, die auf der Fällung als *Cadmiumpiperazinrhodanid*, $[Cd(C_4H_{10}N_2)](SCN)_2$, beruhen. Die Verfahren eignen sich auch zur Piperazinbestimmung in dem „CIF"-Präparat „Vermicid". — *Ausführung. Gravimetrische Bestimmung*[1]. Man löst 0,15—0,35 g Piperazinhydrat (bzw. 2—3 g Vermicid) in 15—25 ml (bzw. 20—30 ml) Wasser, fügt 1—1,5 g NH_4SCN oder 5—8 ml 20%ige NH_4SCN-Lösung zu und läßt unter Rühren 10 ml 10%ige Cadmiumsulfat- oder Cadmiumacetatlösung zufließen. Der alsbald abgesetzte kristalline Niederschlag wird in einen Filtertiegel G_4 filtriert. Gewaschen wird zunächst 4—5mal mit je 1—2 ml Waschlösung (0,2 g NH_4SCN + 0,2 g Cadmiumsulfat + Wasser zu 100 ml), dann 4mal mit je 1 ml 1:3 verdünnter Waschlösung, 4—5mal mit je 1 ml Alkohol-Ätherlösung (10 ml 96%iges Äthanol + 15 ml Äther + 0,2 g NH_4SCN), schließlich 3—4mal mit je 1 ml Äther. Man trocknet im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz und berechnet Piperazinhydrat mit dem Faktor 0,61707. — *Volumetrische Bestimmung*[2]. Man löst die gewogene Probe in einem 100 ml-Meßkolben in wenig Wasser, versetzt mit einer gemessenen überschüssigen Menge (50—70 ml) 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung, fügt einen Überschuß (5—10 ml) an 10%iger Lösung von Cadmiumacetat oder -sulfat in kleinen Portionen unter ständigem Schütteln zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach 10—15 min filtriert man durch ein trockenes Filter und titriert im Filtrat den Rhodanidüberschuß mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung gegen Ammoniumeisen-

alaun als Indicator. — Die Standardabweichungen werden für die gravimetrische und die volumetrische Bestimmung mit $S_M = \pm 0{,}12$ und $S = \pm 0{,}41$ angegeben.

[1] Farmacia (Bucureşti) 8, 261—264 (1960) [Rumänisch]. (Mit engl., franz. u. dtsch. Zus. fass.) Lab. f. anorg. Chem., Fakult. f. Pharmazie Cluj (Rumänien). — [2] Rev. Chim. (Bukarest) **11**, 714—715 (1960) [Rumänisch]. (Mit dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.). H. KURTENACKER

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Einen automatischen Fluorwasserstoff-Monitor, der für den Bereich von 0,1 bis 200 mg HF/m³ in der *Luft* arbeitsfähig ist, beschreibt D. F. ADAMS[1]. Der Verf. verwendet die Entfärbung des grünen Eisen(III)-Ferron-Komplexes [Ferron = *8-Hydroxy-7-jodo-5-chinolinsulfonsäure*] durch Fluoridionen bei 640 nm. Zur Herstellung des Reagenses vermischt man 20 ml Eisen(III)-chloridlösung (9,734 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ + 172 ml konz. Salzsäure auf 1 l) und 120 ml Ferronlösung (1 g/l), verdünnt mit Natriumtetrachloromercurat(II)-lösung (41,2 g Quecksilber(II)-chlorid + 17,7 g Kochsalz im Liter) auf 1 l und stellt den p_H-Wert auf 2,0 ein. Das neue Verfahren schließt sich sonst dem für *Fluorid bzw. Schwefeldioxid* beschriebenen an[2].

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1312—1316 (1960). Div. Ind. Res., Univ. Pullman, Wash. (USA). — [2] ADAMS, D. F., R. K. KOPPE u. H. J. DANA: Air Poll. Contr. Assoc. **9**, 160 (1959). — ADAMS, D. F., u. R. K. KOPPE: Analyt. Chemistry **31**, 1249 (1959); vgl. diese Z. **175**, 132 (1960). KLAUS BRODERSEN

Wasseruntersuchung. *Im Rahmen ihrer Arbeiten über die Anwendung radioaktiver Isotope in der Hydrologie*[1] berichten H. MOSER und W. RAUERT[2] über *Dosierung und Nachweis des radioaktiven Indicators* ^{131}J. Eingehend wird dabei auf die Frage der Nachweisempfindlichkeit bei der Direktmessung radioaktiver Nuklide (sowohl experimentelle Bestimmung als auch theoretische Abschätzung) in Grund- und Oberflächenwässern eingegangen. Die Methode der Direktmessung und des Probenverfahrens (Entnahme von Wasserproben und anschließende Messung in konventionellen β- oder γ-Anordnungen) werden experimentell miteinander verglichen und die Vor- und Nachteile der beiden Verfahren diskutiert.

[1] MOSER, H., F. NEUMAIER u. W. RAUERT: Atomkernenergie **3**, 401 (1958). — [2] Atomkernenergie **5**, 462—471 (1960). Forschungsstelle für Radiohydrometrie, München. K. H. NEEB

Zur Bestimmung von Sauerstoff in Kesselspeisewasser haben K. SCHWABE und S. VOLLRATH[1] frühere Messungen mit der Quecksilbertropfelektrode[2] durch eine polarographische Methode an festen Elektroden verbessert, da die Anordnung unter diesen Umständen robuster, frei von Kapazitätsstrom und durch Erzielung größerer Diffusionsströme ausgezeichnet ist. Gemessen wird an einer amalgamierten Goldblechelektrode, die, aus 3 mm starkem Blech (2,3 cm²) gewonnen, zugleich als Rührelektrode dient und die gegen eine mit Kaliumsulfat gesätt. Quecksilber(II)-sulfatelektrode geschaltet wird. Eine konstante äußere Spannung von 1,2 V wird angelegt. Die Elektrolytlösung (0,05 und 0,01 m K_2SO_4-Lösung oder 0,5 m Na_2SO_4-Lösung) wird mit reinstem Stickstoff von Sauerstoff befreit, noch verbleibende Reste von $< 2\ \mu g\ O_2$/l werden elektrolytisch beseitigt (30 min). In 0,05 und 0,01 m

K_2SO_4-Lösung wird die Proportionalität des Diffusionsstromes bis zu 1000 μg O_2/l, bei höheren Elektrolytkonzentrationen sogar bis 1800 μg O_2/l festgestellt. Es kann auch an feststehender Elektrode gearbeitet werden, wenn die Lösung dafür konstant (500—675 U/min) gerührt wird. Zur Bestimmung kleiner Sauerstoffgehalte wird bei höheren Temperaturen (42°, 60° C) gearbeitet. Bei ausreichender Galvanometerempfindlichkeit ($4{,}39 \cdot 10^{-9}$ A/Skt) sind dann (bei 60° C) auch noch 0,5 μg O_2/l analysierbar bei einem Fehler von $\pm$ 0,2 μg für Gehalte bis zu 6 μg O_2/l. Für kontinuierliche Messungen im Betrieb wird eine neu entwickelte Durchflußzelle beschrieben, die sich in Laboratoriumsversuchen bereits bewährt hat und die sich im Betrieb in Erprobung befindet.

[1] Chem. Techn. **12**, 406—408 (1960). Techn. Hochsch. Dresden. — [2] Kasper, E.: Diplomarbeit, TH Dresden 1956. K. Cruse

Ein Trennungsgang zur Analyse von langlebigen Spaltprodukten in ‚fallout'-Proben, der für Routineanalysen geeignet ist, wird von G. A. Welford, W. R. Collins jr., R. S. Morse und D. C. Sutton[1] angegeben. Die radioaktiven Spaltisotope der Elemente Cs, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, W und der Seltenen Erden werden nach Zusatz von Milligramm-Mengen inaktiver Träger durch Fällungen und Ionenaustausch voneinander getrennt und die radiochemisch reinen Endprodukte unter konventionellen β- bzw. γ-Anordnungen gemessen. Die chemischen Ausbeuten für die verschiedenen Elemente bewegen sich zwischen 76 und 90%; entsprechende Vorversuche ergaben, daß Dekontaminierungsfaktoren von 10^5 in jedem Fall erreicht werden. Das Original enthält eine sehr detaillierte Arbeitsvorschrift für den gesamten Trennungsgang.

[1] Talanta (London) **5**, 168—178 (1960). Health and Safety Lab., U.S. Atom. Energy Commission, New York, N.Y. (USA). K. H. Neeb

Mit der Serienanalyse von Silber und Gold in Legierungen befaßt sich P. Fauconnier[1]. *Silberlegierungen* werden in chlorfreier Salpetersäure (D 1,33) gelöst. Nachdem die nitrosen Gase durch einen Luftstrom vertrieben sind, wird die Hauptmenge des Silbers mit NaCl-Lösung unter Rühren ausgefällt. Wenn sich nach etwa 2 min der Niederschlag zusammengeballt hat, wird mit einer 10fach verd. NaCl-Lösung unter nephelometrischer Endpunktsbestimmung weitertitriert. — *Goldlegierungen* werden bei 1200° C mit so viel reinem Silber verschmolzen, daß der Silbergehalt ziemlich genau 3mal so hoch ist, als der des Goldes. Aus dieser Legierung läßt sich mit Salpetersäure (D 1,33) das gesamte Silber herauslösen. Nach dem Waschen mit kochendem Wasser wird das zurückbleibende Gold einige Minuten auf 750° C erhitzt und nach dem Abkühlen gewogen. — Aus verschiedenen *silber- und goldhaltigen Rückständen* können die Edelmetalle durch Schmelzen mit Blei herausgelöst werden. Die Silber-Gold-Bleilegierung wird dann in ähnlicher Weise weiter analysiert. — Die Veröffentlichung bringt ferner einen Überblick über die Möglichkeiten der Silberbestimmung.

[1] Chim. analytique **42**, 426—432 (1960). Administration des Monnaies et Médailles (Frankreich). G. Denk

Über die spektrochemische Analyse von „Fissium" auf Cer und Lanthan berichten G. W. Boyes jr., J. B. Ramsay und R. T. Phelps[1]. Es handelt sich dabei um einen synthetischen Reaktorbrennstoff mit hohem Plutonium-Gehalt mit der nominellen gewichtsprozentualen Zusammensetzung von 2,5 Fe, 0,7 Ce, 1,3 La, 0,7 Mo, 1,3 Ru und 0,8 Zr, was einem Verbrauchsverhältnis von etwa 10% entspricht. Zur *spektrochemischen Bestimmung von Ce und La* wird die Probe in

Säure gelöst. Für die Abtrennung des Ce und La von den übrigen Analysenbestandteilen werden sie zusammen mit einem Zusatz von Eu als Fluoride gefällt. Die Anregung erfolgt auf Kupferelektroden bei 2,5 mm Elektrodenabstand in einer Hochfrequenzentladung von 4 Amp. bei 600 μH, 7,5 mμF und 8 Entladungen je Halbperiode. Als Probemenge werden 50 μl, verteilt auf 2 Elektroden verwendet. Das bei der Fällung von Ce und La zugesetzte Eu dient gleichzeitig als Bezugselement mit der Referenzlinie 4237,5 Å. Analysenlinien sind La 4322,5 Å und 4333, 7 Å und Ce 4186,6 Å. Für Konzentrationen zwischen 20 und 200 μg/ml liegen die mittleren prozentualen Fehler für La zwischen 7,0 und 2,6% und für Ce zwischen 5,3 und 2,5%.

[1] Talanta (London) **6**, 209—214 (1960). Los Alamos Sci. Lab., New Mexico (USA). J. VAN CALKER

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kobalt in Beryllium oder Berylliumoxid, die für radioaktive Zwecke verwendet werden, extrahieren J. O. HIBBITS, A. F. ROSENBERG und R. T. WILLIAMS[1] bei p_H 4 mit Acetylaceton das Beryllium, geben zur wäßrigen Phase Natriumrhodanid, extrahieren den Kobaltrhodanidkomplex ebenfalls mit Acetylaceton und messen die Lichtabsorption dieser Lösung bei 625 nm. Bis zu 8 μg Co können mit einer Genauigkeit von etwa 2% ermittelt werden. Von 68 untersuchten Elementen stören nur Mangan und Chrom, wenn mehr als 10 mg vorliegen. Sie können durch Ionenaustauscher entfernt werden; Chrom allein läßt sich auch als Chromylchlorid verflüchtigen. — *Ausführung.* Die Lösung der Probe mit etwa 100 μg Co versetzt man mit so viel Salzsäure (D 1,19) und Schwefelsäure (D 1,84), daß die Lösung insgesamt 5 bzw. 10 ml dieser Säuren enthält, gibt 5 ml 50%ige Citronensäurelösung hinzu und stellt mit 50%iger Natronlauge p_H 4 $\pm$ 0,1 ein. Einen eventuell ausgefallenen Niederschlag löst man durch Erwärmen, stellt nach dem Abkühlen wieder den p_H-Wert ein und extrahiert so oft mit je 20 ml Acetylaceton, bis die organische Schicht farblos bleibt. Dann stellt man in der wäßrigen Phase wieder p_H 4 $\pm$ 0,1 ein und extrahiert weiter mit Acetylaceton, bis die organische Schicht wieder farblos ist. Den wäßrigen Anteil schüttelt man 1,5 min mit 30 ml 6 m NaSCN-Lösung und 25 ml dest. Acetylaceton, verdünnt die organische Phase nach dem Abtrennen im Meßkolben mit Acetylaceton auf 25 ml und mißt nach dem Zentrifugieren die Extinktion in einer 5 cm-Zelle bei 625 nm gegen Acetylaceton. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve, mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — Sind mehr als 5 mg Cr oder Mn anwesend, so dampft man die Lösung der Probe zur Trockne ein, nimmt mit 9 n Salzsäure wieder auf, läßt die Lösung durch den Ionenaustauscher Dowex-1-X 8 (Chloridform) fließen, wäscht 3mal mit je 15 ml 9 n Salzsäure und eluiert 4mal mit je 15 ml 0,1 m Schwefelsäure.

[1] Talanta (London) **5**, 250—253 (1960). Aircraft Nuclear Propulsion Dep. General Electric Company, Cincinnati, Ohio (USA). G. DENK

Zur Bestimmung der spurenweisen Beimengungen in Strontium- und Bariummetall beschreiben M. A. NOTKINA und B. M. DOBKINA[1] ein „spektralchemisches" Verfahren. Die zu bestimmenden Elemente Bi, Fe, Cd, Mn, Cu, Pb, Sb und Zn (10^{-4} bis 10^{-5} %) werden in Form von Diäthyldithiocarbaminaten mit Chloroform aus salzsaurer Lösung bei p_H 5—6 extrahiert (Einwaage: 2 g). Der mit Wasser zur Entfernung von Strontium und Barium gewaschene Extrakt (es dürfen nicht mehr als 0,5 mg Ba oder Sr verbleiben) wird auf 50 mg Kohlepulver eingedampft und der Spektralanalyse unterworfen. Die Proben werden auf Kohleelektroden im Gleichstrombogen abgefunkt (10 A, 120 V). Enthält das Kohlepulver 1—2% Ba oder Sr, fallen die Werte für Blei zu hoch aus. Die verwendeten Analysenlinien

sowie die damit bestimmbaren Konzentrationen sind in Form einer Tabelle angegeben.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, H. 10, 1126—1128 (1960) [Russisch]. Forsch.-Inst. f. d. Industrie von seltenen Metallen. O. Gautsch

Manganspuren in metallischem Uran lassen sich nach der folgenden, von D. Ishii[1] angegebenen *Vorschrift* als Permanganat photometrisch bestimmen. Das Probenmaterial wird in einer Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure gelöst. Nach Abrauchen der Salzsäure trennt man das Uran aus der verbleibenden 4—6 n salpetersauren Lösung durch Extraktion mit einer Mischung aus Tributylphosphat und Tetrachlorkohlenstoff ab. Die wäßrige Phase wird mit Schwefelsäure versetzt und bis zum Rauchen erhitzt. Man läßt die Lösung abkühlen, gibt Wasser, Silbernitrat und Ammoniumperoxydisulfat hinzu und erhitzt zum Sieden. Die Lichtabsorption des dabei entstehenden Permanganats wird nach Abkühlung und Auffüllen der Lösung bei 525 nm gemessen. In 2 g Material können noch 2 ppm Mangan bestimmt werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 698—700 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Inst. Techno-Analytical Chemistry, Fac. Engng., Nagoya Univ. (Japan).
H. Hartkamp

Zur photometrischen Bestimmung des Eisengehaltes von metallischem Uran verwendet D. Ishii[1] die Lichtabsorption des roten Eisen(II)-chelates mit 1,10-Phenanthrolin, deren Messung in Lösungen von p_H 3,6 nur bei kleinen Eisengehalten durch die Absorption gleichzeitig vorhandener Uranylionen merklich verfälscht wird. Je nach dem Eisengehalt der Proben empfiehlt der Verf. folgende *Arbeitsweisen. a) 10—300 ppm Eisen.* Die Uranprobe wird in verd. Salzsäure (1:1) und 30%igem Wasserstoffperoxid gelöst. Die Lösung wird auf dem Dampfbad zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Lösungen von Hydroxylammoniumchlorid, Essigsäure, Ammoniumacetat und 1,10-Phenanthrolin versetzt und bei 508 nm photometriert. — *b) 2—60 ppm Eisen.* Die Probe wird mit Salzsäure und Wasserstoffperoxid gelöst. Nach Reduktion des Eisens mit Natriumthiosulfat wird das Uran durch Extraktion mit einer Mischung aus Tri-n-butylphosphat und Benzol abgetrennt. Das in der wäßrigen Phase verbliebene Eisen wird mit Wasserstoffperoxid und Bromwasser aufoxydiert, mit einem Tributylphosphat-Benzol-Gemisch extrahiert und aus der organischen Phase mit Wasser zurückgeschüttelt. In der resultierenden wäßrigen Lösung wird das Eisen in der oben beschriebenen Weise bestimmt. Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Jap. Analyst **9**, 693—697 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref. Inst. Techno-Analytical Chemistry, Fac. Engng., Nagoya Univ. (Japan).
H. Hartkamp

Die Bestimmung von Stickstoff, Americium, Neptunium und Uran in ppm-Mengen in reinem Plutonium nach den im Argonne National Laboratory gebräuchlichen Methoden beschreiben R. F. Buchanan, J. P. Hughes, J. J. Hines und C. A. A. Bloomquist[1]. — *Stickstoff*, der in den Pu-Proben wahrscheinlich als Nitrid vorliegt, wird entsprechend der klassischen Kjeldahl-Methode mit Natronlauge in NH_3 übergeführt, destilliert, in Borsäurelösung absorbiert und mit eingestellter Salzsäure titriert. Die untere Bestimmungsgrenze liegt für eine 500 mg-Probe bei 5—10 ppm N; die Genauigkeit beträgt im 100 ppm-Bereich $\pm$ 5% relativ. — Für die *Americium*-Bestimmung wird in einem aliquoten Anteil der Probenlösung durch α-Impulshöhenanalyse die prozentuale Aktivität der 5,5 MeV-

α-Teilchen bestimmt, die der Summe von ^{238}Pu und ^{241}Am entspricht. In einem zweiten Anteil wird durch Anionenaustausch Am-freies Pu präpariert und auch hier die 5,5 MeV-α-Aktivität bestimmt. Aus der Differenz der α-Aktivitäten der beiden Meßpräparate wird der ^{241}Am-Gehalt berechnet; die Bestimmungsgenauigkeit beträgt etwa $\pm$ 10% relativ. — *Neptunium* wird aus 12 n salzsaurer Lösung, die 0,1 m an Hydrochinon und 0,1 m an KJ ist, mit einer Lösung von 0,5 m Mono-(2-äthylhexyl)-orthophosphorsäure in Toluol extrahiert. Durch mehrfaches Waschen der organischen Phase mit 12 n Salzsäure-0,1 m Hydrochinon wird ein Dekontaminierungsfaktor für Pu von 10^5—10^6 erreicht, was einer möglichen unteren Bestimmungsgrenze von etwa 10 ppm Np entspricht. Durch α-Impulshöhenmessung eines eingetrockneten Anteils der organischen Phase wird die ^{237}Np-Aktivität bestimmt. — *Uran* wird nach Reduktion des Pu mit Eisen(II)-sulfamat mit Tributylphosphat in Benzol extrahiert; die organische Phase wird mit 1 n Salpetersäure und Eisensulfamatlösung gewaschen und auf ein kleines Volumen eingeengt. Aliquote Anteile dieser Lösung werden eingetrocknet, mit einer Mischung von 98% NaF und 2% LiF geschmolzen und die Fluorescenz der erstarrten Schmelzen im Photometer gemessen. Die so erreichbare untere Bestimmungsgrenze liegt bei 10 ppm U.

[1] Talanta (London) **6**, 173—184 (1960). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). K. H. Neeb

Über die emissionsspektrographische Bestimmung geringster Borgehalte in Reaktorgraphiten berichten M. Brandenstein, I. Janda und E. Schroll[1]. Das im Graphit in der Hauptsache als sehr temperaturbeständiges B_4C vorliegende Bor wird durch thermochemische Reaktion mit Fluoriden in leichtflüchtiges BF_3 übergeführt und dann in dem zur Bestimmung leichtflüchtiger Elemente besonders geeigneten Doppelbogen nach D. M. Shaw, O. J. Joensuu und L. H. Ahrens[2] angeregt. Fahrdiagramme zeigen, daß ein Zusatz von AlF_3 und NaF zur Graphitprobe eine vollständige Verdampfung des Bors innerhalb von 60 sec zur Folge hat, während ohne Zusatz noch nach 210 sec Brenndauer merkliche Bormengen in der Substanz verblieben sind. — *Arbeitsweise.* Die gepulverte Graphitprobe wird mit AlF_3 und NaF im Verhältnis 2:1:1 vermischt und das Gemisch in den Graphittiegel des Doppelbogens eingerüttelt; als Bezugselement wird As (als H_3AsO_3) zugesetzt, das ein dem Bor ähnliches Verdampfungsverhalten zeigt. Die Anregung erfolgt durch einen Gleichstromdauerbogen von 120 V mit einer Zündstromstärke von 15 A und einer Bogenstromstärke von 12 A; die Belichtungszeit beträgt 100 sec. Ausgewertet werden die Linien B 2497,7 und As 2349,8. Die nach dieser Methode erreichbare Nachweisgrenze liegt bei 0,003 ppm B, die Reproduzierbarkeit für 0,1 ppm B bei $\pm$ 5%; durch der Bestimmung vorangehendes teilweises Veraschen der Graphitproben läßt sich die Nachweisgrenze ohne Schwierigkeiten noch um ein bis zwei Zehnerpotenzen senken. — Mit dem beschriebenen Verfahren läßt sich auch Si mit einer ähnlichen Nachweisempfindlichkeit wie Bor bestimmen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 935—945. Österr. Bundesversuchs- u. Forschungsanstalt Arsenal. — [2] Spektrochim. Acta **4**, 233 (1950). K. H. Neeb

Eisen, Stahl. *Zur Bestimmung von Zink in Eisen und Stahl* geben S. Maekawa, Y. Yoneyama und E. Fujimori[1] die polarographische Analyse nach Extraktion des Zinks mit Dithizon an. — *Arbeitsweise.* Nach Auflösen der Probe mit Perchlorsäure und Zugabe von Citronensäure wird mit Ammoniak auf den p_H-Wert 8,2 eingestellt und das Zn zusammen mit Cu, Ni usw. mit Dithizon in Chloroform extrahiert. Aus dem Extrakt werden dann Zn und Pb mit 0,1 n Salzsäure extrahiert. Nur bei Gehalten

von mehr als 0,3% Co in der Probe wird hierbei auch etwas Co mit extrahiert. Anschließend wird Zn in 1 m Ammoniak-Ammoniumchloridlösung (0,004% Gelatine) polarographiert. In synthetischen Lösungen mit Cu^{II}, Mn^{II}, Pb, Ni, Co, Cr^{VI}, V^{V}, Mo^{VI}, Al, Sn^{II}, As^{III} und Ti^{IV} im Zugabeverhältnis von 0,1—10 (für Cr) werden bei Mengen von 0,35 mg Zn Fehler von 0,005 mg gefunden. Bei Eisen- und Stahlanalysen stehen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit Spektralanalysen und einigen chemischen Analysen nach der Oxinmethode.

[1] Jap. Analyst **9**, 244—247 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd. (Japan). K. Cruse

Bei der Bestimmung des Siliciums in unlegiertem und niedrig legiertem Stahl sowie in Gußeisen vermeidet C. G. Westwood[1] das Eindampfen und Rösten der Kieselsäure. Verf. flockt die Kieselsäure aus schwefel-salpetersaurer Lösung mit Gelatine aus und überträgt so dieses zuerst von K. L. Weiss und H. Sieger[2] hauptsächlich für präparative Zwecke beschriebene Verfahren auf die Stahlanalyse. — *Arbeitsweise.* Auf 2 g Stahl (oder 1 g Gußeisen) läßt man 20 bis 30 ml Mischsäure (150 ml Schwefelsäure [D 1,84] + 150 ml Salpetersäure [D 1,42] auf 1 l auffüllen) einwirken und läßt nur schwach sieden, bis nahezu alles gelöst ist (auf keinen Fall darf zu stark erhitzt werden). Dann fügt man 10—15 ml 20 vol-%iges Wasserstoffperoxid zu und engt nach Beendigung des Schäumens auf heißer Platte ein. Beim ersten Auftreten von SO_3-Nebeln ist das Einengen sofort zu beenden. Sobald etwa Sulfate auszufallen beginnen, wurde zu weit eingeengt, die Bestimmung ist dann zu verwerfen. Man nimmt nun von der Platte, läßt etwas abkühlen, gibt 20 ml warmes Wasser und dann 20 ml 1,00%ige, mit etwas Thymol sterilisierte Gelatinelösung zu, rührt, schüttelt 2 min kräftig und läßt dann 10 min an warmem Ort stehen. Man filtriert, wobei man am Glas haftende Kieselsäure mit heißem destilliertem, mit 50 ml Gelatinelösung/l versetztem Wasser überspült, und wäscht die Fällung 6—8mal mit heißer 5%iger Oxalsäurelösung. Dann wird vorsichtig verascht und schließlich die Temperatur auf mindestens 1000° C gesteigert sowie mit den üblichen Vorsichtsmaßnahmen gewogen. (Bemerkung des Referenten: Die von K. L. Weiss[3] für die Stahlanalyse beschriebene Ausflockung der Kieselsäure aus salzsaurer Lösung hat in den Stahlwerkslaboratorien keine nennenswerte Verbreitung gefunden.)

[1] Metallurgia (Manchester) **62**, 227—232 (1960). — [2] Diese Z. **119**, 245 (1940). — [3] Arch. Eisenhüttenwes. **15**, 13 (1941). S. Eckhard

Kobalt kann in Stählen und Legierungen indirekt cerimetrisch titriert werden, indem es nach F. Vydra und R. Přibil[1] mit Eisen(III)-chlorid oxydiert wird. Der dabei zwischen p_H 2 und 4 nach der Gleichung

$$[Fe_2(Phen)_4(OH)_2]^{4+} + 2\,[Co(Phen)_3]^{2+} + 2\,[HPhen]^{+} = 2\,[Fe(Phen)_3]^{2+} + 2\,[Co(Phen)_3]^{3+} + 2\,H_2O$$

gebildete Eisen(II)-phenanthrolinkomplex (Ferroin) wird mit Cer(IV)-sulfat titriert. Starke Reduktions- und Oxydationsmittel stören, ebenso einige 2wertige Kationen, die stabile Phenanthrolinkomplexe bilden. Ihr Einfluß kann durch Überschuß an Phenanthrolin bis zu einem gewissen Betrag ausgeglichen werden. Sehr verd. Kobaltsalzlösungen können auch direkt mit 0,01 m $FeCl_3$-Lösung potentiometrisch titriert werden. Ebenso kann in solchen verd. Lösungen Kobalt colorimetrisch durch Messung der Ferroinkonzentration ermittelt werden. — *Cerimetrische Kobaltbestimmung.* Man löst 0,5 g der Probe mit Königswasser, engt ein, verdünnt, filtriert, wenn nötig, und wäscht mit heißer verd. Salzsäure. Das Filtrat verdünnt man im Meßkolben auf 250 ml, neutralisiert 25 ml dieser Lösung

mit 5%iger Natronlauge, bis ein Niederschlag entsteht, löst diesen in möglichst wenig Salzsäure und stellt p_H 2—4 ein (Glaselektrode oder Indicatorpapier). Nach Zugabe von 10 ml einer salzsauren (p_H etwa 3) 0,1 m Phenanthrolinlösung läßt man 15 min stehen, wobei Kobalt(II) durch das aus der Probe stammende $FeCl_3$ oxydiert wird, gibt 50 ml 9 n Schwefelsäure hinzu, verdünnt auf 200 ml und titriert potentiometrisch mit 0,05—0,1 m Cer(IV)-sulfatlösung unter Verwendung eines Platin-Kalomelelektrodenpaares. — Enthält die Legierung kein oder zu wenig Eisen, so wird nach dem Lösen Eisen(III)-chlorid zugesetzt.

[1] Talanta (London) **5**, 92—96 (1960). Lab. Anal. Chem., Chem. Inst., Tschechoslowak. Akad. Wiss. Prag (ČSSR). G. Denk

Zirkonium in komplexen Nickellegierungen bestimmen B. B. Bach und J. T. Francis[1] nach Extraktion aus stark saurer Lösung mit Kupferron-Chloroform photometrisch mit Alizarinrot S. Die Elemente Ni, Co, Fe, Cr, Mo und Cu werden vorher durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode abgeschieden und Ti bei p_H 5 in Anwesenheit von ÄDTA mit Kupferron-Chloroform extrahiert. Al und Ce stören nicht, Hf gibt ein Viertel der Zr-Extinktion. Das Verfahren ist für Gehalte von 0,01—0,2% Zr geeignet, bei höheren Gehalten ist die gewichtsanalytische Bestimmung mit p-Brommandelsäure genauer. — *Arbeitsweise.* 1 g Probegut (über 0,05% Zr) wird in 50 ml Salzsäure (D 1,16)-Salpetersäure (D 1,42) [1 + 1] gelöst. Nach Zugabe von 4 ml Schwefelsäure (1 + 1) dampft man vorsichtig bis zum Rauchen ein, löst den Rückstand in 40 ml Wasser und filtriert heiß. Wird im Filterrückstand ZrO_2 vermutet, so schließt man ihn mit Kaliumbisulfat auf, laugt den Schmelzkuchen aus und gibt die Lösung zum Filtrat. Nach der Elektrolyse (Hg-Kathode 4—5 Amp.) wird bei höheren Titangehalten 1 ml Wasserstoffperoxidlösung zu der farblosen Lösung hinzugegeben und bis zum Rauchen eingedampft. Man läßt abkühlen, gibt 25 ml Wasser zu, überführt die Lösung in einen 150 ml-Schütteltrichter und verdünnt auf etwa 50 ml. In der Lösung werden 2 g ÄDTA (Dinatriumsalz) gelöst, dann setzt man Ammoniak bis zum Farbumschlag von Methylorange zu und kühlt. Anschließend wird mit je 0,3 g Kupferron und 10 ml Chloroform 3mal extrahiert und dann noch 2mal mit je 10 ml Chloroform allein. Der wäßrigen Lösung setzt man 10 ml Salzsäure zu, kühlt, fügt 0,3 g Kupferron hinzu und schüttelt 3mal mit je 10 ml Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformextrakte werden soweit eingedampft, bis eine braune, ölige Flüssigkeit übrig bleibt. Dann gibt man vorsichtig 20 ml Salpetersäure und 3 ml Perchlorsäure (D 1,54) hinzu, dampft vollständig ein und löst den Rückstand in 3 ml Salzsäure. Nach Zusatz von 10 ml Wasser und 3 Tr. Thioglykolsäure-Wasser (1 + 1) wird auf 80° C erwärmt, 10 ml 0,15%ige Alizarinrot-S-Lösung zugegeben und 3 min lang in kochendem Wasserbad erwärmt. Die Extinktion der auf 100 ml verdünnten Lösung wird in einer 4 cm-Küvette bei 525,0 nm gemessen. Zum Vergleich dient eine Lösung aus 3 ml Salzsäure, 10 ml Wasser, 3 Tr. Thioglykolsäurelösung und 10 ml 0,15%iger Alizarinrot-S-Lösung, die nach der Vorschrift erwärmt wurde. Für die Aufstellung der Eichkurve geht man von einer salpetersauren Zirkoniumnitrat-Stammlösung (5 mg/ml) aus, die man kurz vor Gebrauch entsprechend verdünnt. Es ist zu beachten, daß handelsübliche Reagentien eine von $Zr(NO_3)_4$ abweichende Zusammensetzung haben können.

[1] Metallurgia (Manchester) **62**, 281—283 (1960). The Mond Nickel Co., Ltd., Birmingham (England). A. Stetter

Zur schnellen und vollständigen Abtrennung von radiogenem ^{57}Co aus bestrahltem Nickel empfehlen R. Mills und M. J. Vernon[1] die Fällung als Kaliumhexanitrokobaltat(III). Eine Überprüfung der zahlreichen bereits existierenden Arbeitsvorschriften zeigte, daß bei der Fällung aus kalter Lösung und 45 min

langem Stehenlassen vor der Filtration optimale Ergebnisse zu erzielen sind. Von vorgegebenen 5 mg Co neben 10 g Ni werden mehr als 99% wiedergefunden; die mitgefällte Ni-Menge ist so gering, daß durch sie die Co-Messung mit dem Scintillationsspektrometer nicht gestört wird.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 388—390 (1960). Dpt. Radiochem., Res. School Phys. Sci., Australian Nat. Univ., Canberra (Australien). K. H. Neeb

Ein Schnellverfahren zur Analyse von Silicaten (Kohleschiefer, Schlacke, Zement, Sand) und von Eisenerzen beschreibt L. Garzón-Ruipérez[1]. Es ist eine Zusammenstellung bekannter Methoden. Sie betreffen die *Bestimmung der Feuchtigkeit* (Trocknen bei 105—110° C), den *Aufschluß* (mit NaOH im Nickeltiegel), den *Veraschungsverlust* (bei 850° C an der Luft), die *Bestimmung der flüchtigen Bestandteile* (Gewichtsverlust bei 900° C im bedeckten Tiegel), die *Kieselsäurebestimmung* (Fällen mit Gelatinelösung aus stark schwefelsaurer Lösung), *Bestimmung der Summe von Al_2O_3 und TiO_2* (Kochen mit Thiosulfatlösung nach Zusatz von Diammoniumphosphat), *Bestimmung von TiO_2* allein (colorimetrisch mit Wasserstoffperoxid), *Bestimmung des Gesamteisengehaltes* [Titration mit Dichromatlösung (Diphenylaminsulfonat als Indicator) nach Reduktion mit Zinn(II)-chlorid], *Bestimmung von CaO und MgO* (CaO nach Oxalatfällung permanganometrisch, MgO als Phosphat) und *Bestimmung von FeO* (Titration mit Dichromat nach Lösen in CO_2-Atmosphäre). — Der Zeitbedarf für die Gesamtanalyse beträgt weniger als 3 Std.

[1] Inform. Quím. analit. **14**, 64—70 (1960). Irmgard Pfitzer

Die Anwendung der Atom-Absorptionsspektroskopie für die Bestimmung des Kupfers in Erzen beschreiben A. Strasheim, F. W. E. Strelow und L. R. P. Butler[1]. Die Atom-Absorptionsspektroskopie ist anwendbar für absolute Bestimmungen, weitgehend unabhängig von den äußeren Bedingungen, die Linien zeigen keine Selbstumkehr oder Selbstabsorption, und die sehr stabile Anregung der Hohlkathode ergibt eine gute Genauigkeit. Die *Erz-* oder *Flotationsprobe* (Einwaage 0,5 g) wird in einem Platintiegel in der Hitze mit 10 ml 40% Flußsäure und 10 ml konz. Salpetersäure gelöst und nach 40—50 min Erhitzungsdauer in einen 200 ml-Meßkolben übergeführt. Nach dem Auffüllen wird die Lösung filtriert, die ersten 20—30 ml werden verworfen und die folgenden 20—30 ml zur Analyse verwendet. Die Standardbedingungen mit dem Uvispek-Spektrometer mit dem Zusatzgerät für Atom-Absorptionsspektroskopie waren: Kupferlinie 3247 Å, Spaltweite 0,2 mm, Luftdruck 1,4 Atm., Flaschengas-(Handigas)-druck 0,05 Atm., Probenverbrauch 20 ml/min, Anodenstrom der Hohlkathode 40 Milliamp. Änderungen des Preßluftdruckes zwischen 1,05 und 2,45 Atm. machen sich nur geringfügig bemerkbar. Calcium, Natrium, Eisen, Kalium, Aluminium, Kobalt, Schwefelsäure und Salzsäure zeigen auch bei 10000fachem Überschuß bei der Kupferbestimmung keinen Einfluß. Die Methode wird in der *Erzanalyse* besonders für kleine Kupfergehalte empfohlen (0,1—5%); für größere Gehalte erzielt man bei gleichzeitiger Anwendung von Standardproben noch eine hinreichende Genauigkeit, die der chemischen Analyse (Jod-Thiosulfat) gleichkommt.

[1] J. S. African chem. Inst., N. S., **13**, 73—81 (1960). National Physical and Chem. Labs. S. A. Council for Sci. Ind. Res., Pretoria (Südafrika). H. Specker

Die Bestimmung des Silbers in Erzen von geringem Kupfergehalt empfehlen W. Kemula, K. Brajter, S. Cieślik und H. Lipińska-Kostrowicka[1] mit einer Anionenaustauschersäule in der Chloridform auszuführen. In einer solchen Säule fällt das Silber als Chlorid aus, es wird mit Ammoniak eluiert und dann nephelo-

metrisch bestimmt. — *Ausführung.* Als *Austauscher* dient das stark basische Wofatit 150-L mit =NHOH-Gruppen (0,09—0,1 mm Korngröße), das vor Benutzung mit Salzsäure (1 + 1) in die Chloridform übergeführt wird. Die Säule von 10 cm Länge und 0,5 cm ⌀ benötigt etwa 2,5 g Austauscher. — *Analyse.* Man löst 2 g Erzprobe mit 0,02—1% Silber in 15 ml konz. Salpetersäure, engt ein, fügt dann 20 ml Schwefelsäure (1:1) hinzu und versetzt nach dem Auftreten weißer SO_3-Dämpfe portionsweise mit festem Ammoniumnitrat bis zur Aufhellung. Den Überschuß an Schwefelsäure dampft man ab und ergänzt mit Wasser auf etwa 50 ml. Man filtriert und bringt das Filtrat auf die Säule, wobei wesentlich ist, daß sie jedesmal beim Aufbringen der Lösung mit Salzsäure durchgewaschen wird. Auf diese Weise entfernt man den Überschuß an Sulfaten und überführt den Austauscher in die Chloridform. Sobald die gesamte Flüssigkeitsmenge durchgelaufen ist, wäscht man diese nacheinander mit 20 ml 1:2 und 20 ml 1:4 verd. Salzsäure und anschließend mit dest. Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist. Die Säule mit dem ausgefällten Silberchlorid wäscht man nacheinander mit 20 ml 1,2 n, 20 ml 5 n und 20 ml 10 n Ammoniak. Das im 100 ml-Meßkolben aufgefangene Eluat verdünnt man mit dest. Wasser bis zur Marke. 5 ml dieser Lösung (gegebenenfalls 25 ml bei stärkeren Verdünnungen) pipettiert man in einen 50 ml-Kolben, säuert mit Salpetersäure an und fügt 5 ml 0,001 n Salzsäure hinzu. Die durch das kolloide Silberchlorid bewirkte Trübung mißt man im Pulfrich-Nephelometer bei 5300 Å. Die dem Meßwert entsprechende Silbermenge liest man aus einer Eichkurve ab. — Die gesamte Bestimmung, einschließlich dem Probenaufschluß, dauert ca. 3 Std. Die Genauigkeit beträgt etwa 5%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 225—228 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Anorg. Chem., Univ. Warschau (Polen). H. Freytag

Die spektrochemische Bestimmung von Lanthan und Scandium in Standard Granit G 1 mit der Additionsmethode behandelt S. Held[1]. Er geht dabei zurück auf eine Arbeit von F. Rosendahl[2], in der gezeigt worden war, daß das Additionsverfahren in zwei Additionsschritten zu guten Ergebnissen führt. Verf. zeigt nun, daß die spektrochemische Bestimmung von Spurenelementen in geologischem Material auch schon mit *einem* Additionsschritt eine für halbquantitative Untersuchungen ausreichende Genauigkeit ergibt. Die Untersuchungen des Verf. an dem Standard-Granit G 1 ergaben 80 ± 16 ppm Lanthan und 2 ± 0,4 ppm Scandium.

[1] Spectrochim. Acta **16**, 588—594 (1960). Israel Atomic Energy Com. (Israel). — [2] Spektrochim. Acta **10**, 201 (1957); vgl. diese Z. **163**, 283 (1958).

J. van Calker

Die Bestimmung von Thallium auch neben großen Überschüssen an Arsen, z. B. in dem Thalliumerz Lorandit ($TlAsS_2$) gelingt nach E. Schulek und L. Pataki[1] auf Grund der von den Verff. festgestellten Tatsache, daß Thallium beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Wasserstoffperoxid quantitativ in der einwertigen Form verbleibt bzw. in diese Form übergeführt wird, während Arsen zur fünfwertigen Stufe oxydiert wird. — *Ausführung.* In einem 100 ml-Kjeldahl-Kolben versetzt man 10 ml der zu untersuchenden Lösung mit 3 ml 30%igem Wasserstoffperoxid und 5 ml konz. Schwefelsäure und kocht in Gegenwart einiger Glasperlen 4—5 min lang. Man vertreibt das überschüssige H_2O_2 durch weiteres Kochen, verdünnt mit 50—100 ml Wasser, säuert die auf 50—60° C erwärmte Lösung mit 1 ml 20%iger Salzsäure an, löst 0,2 g KBr in der Flüssigkeit und titriert in Gegenwart von 2 Tr. 0,1%iger äthanolischer p-Äthoxychrysoidinlösung mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung bis zum Verschwinden der roten Farbe. Das anwesende Arsen beeinträchtigt diese Thalliumtitration nicht. Um auch das Arsen zu bestimmen, reduziert man mit Hydrazoniumsulfat zu Arsen(III)[2] und titriert mit Bromat-

lösung Thallium und Arsen gemeinsam. Der Arsengehalt ergibt sich aus der Differenz. Cu, Fe, Sn, Mg, Ag und V stören die Thalliumbestimmung nicht. Die Bestimmungsfehler betragen maximal etwa $\pm$ 0,3%.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 713—720. Inst. anorg. anal. Chem., Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Schulek, E., u. P. v. Villecz: diese Z. **76**, 81 (1928).

H. Kurtenacker

Zur serienmäßigen polarographischen Bestimmung von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in Mineralien, die außerdem noch Fe, As, Sb, Bi, Al, Mg, Ca, SiO_2 enthalten können, empfehlen M. Ionescu und C. Suşman[1] die Anwendung zweier Grundlösungen, nämlich 1 m Ammoniumacetatlösung zur Bestimmung von Pb und Cd und 4 m ($NH_4OH + NH_4Cl$)-Lösung zur Bestimmung von Cu, Cd und Zn. — *Ausführung. Bestimmung von Pb und Cd.* Man befeuchtet 2 g des feinen, trockenen Mineralpulvers mit Wasser und behandelt dann nacheinander unter jedesmaligem Eindampfen mit 0,5 ml konz. Salzsäure, 4 ml eines Gemisches von Salz- und Salpetersäure (1:3) und 5 ml konz. Salzsäure. Man nimmt mit 1 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser auf, kocht nach Zusatz von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat bis zur Entfärbung und überträgt in einen 100 ml-Meßkolben. Hier kocht man mit 20 ml 5 m Ammoniumacetatlösung zum Lösen der Bleisalze auf, kühlt, fügt 4 ml 0,5%ige Gelatinelösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und polarographiert, ohne den Sauerstoff zu entfernen, für Pb mit kathodischer Polarisation von 0,2—0,5 V, für Cd von 0,4—0,7 V. — *Bestimmung von Cu, Cd und Zn.* Man behandelt die Probe zum Lösen wie oben, nimmt dann mit 1 ml Salzsäure und einigen Millilitern Wasser auf, fügt 15 ml 5 m Ammoniumchlorid- und 12 ml 10 m Ammoniaklösung zu und überführt in einen 50 ml-Meßkolben. Nach Zugabe von 2 ml gesätt. Natriumsulfitlösung und 2 ml 0,5%iger Gelatinelösung füllt man zur Marke auf, läßt den Hydroxidniederschlag absitzen und polarographiert in der überstehenden klaren Lösung ohne Entfernung des Sauerstoffs von 0,0—0,6 V für Cu, von 0,6—0,9 V für Cd und von 1,0—1,7 V für Zn. Die Eichkurven werden mit den reinen Metallsalzlösungen gewonnen, denen man die Begleitmetalle ungefähr in der gleichen Menge zusetzt wie sie in den Analysenproben vorhanden sind. Die Analysenwerte stimmen mit den nach chemischen Methoden gewonnenen Zahlen gut überein.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 589—591 (1960) [Rumänisch]. ICEPROM (Rumänien).

H. Kurtenacker

Den Abtrennungs- und Bestimmungsmethoden von Beryllium in Sedimenten und natürlichen Wässern widmen J. R. Merill, M. Honda und J. R. Arnold[1] eine ausgedehnte Studie. — *Zur Abtrennung des Berylliums* wird die Probe mit Flußsäure-Schwefelsäure gelöst bzw. mit $KHSO_4$ aufgeschlossen und das Beryllium aus der Lösung in Gegenwart von ÄDTA bei verschiedenen p_H-Werten und ÄDTA-Gehalten mit Acetylaceton extrahiert. Durch diese insgesamt 4 Extraktionen gelingt die Trennung von störenden Stoffen (meist Fe und Al). Die Bestimmung erfolgt an dem Acetylacetonkomplex bei 350 und 280 nm. Da das Absorptionsmaximum bei 295 nm liegt, ist eine Leerwertkontrolle notwendig (Blindwert 0,12 $\pm$ 0,03 μg Be). Das Verfahren eignet sich für Gehalte von 0,5—5,0 ppm Be, jedoch können noch 0,2 μg Be angezeigt werden. — Für Abtrennungen in großem Maße eignet sich neben der Extraktion ein Ionenaustauschverfahren. Tracerstudien unter Verwendung von Beryllium-7 zeigen, daß bei einem Verhältnis von Be zu Al höher als 10^4 die Trennung an Dowex 50X8 (Na-Form) möglich ist. Untersucht wurden 300 g-Proben von Ton (Red Clay). In Gegenwart von ÄDTA (Ca-Salz) oder Oxalsäure wird Be selektiv festgehalten und kann dann mit Ammoniumacetat-

lösung ausgewaschen werden. Man kann so die Abtrennung von 0,1 μg Be aus 100 l Seewasser erzielen. — Die Dekontamination von BeO-Proben gelingt durch Extraktion sowie durch Ausfällung der Verunreinigungen (Cu, Sb als Träger) mit H_2S oder durch Mitfällung der Verunreinigungen an $Fe(OH)_3$ in stark alkalischer Lösung. Es ist auch möglich, das Beryllium-7 selektiv mit ÄDTA-Lösung bei bestimmtem p_H zu eluieren. Das gelingt ebenso an Austauschern, auf denen $Fe(OH)_3$ oder MnO(OH) niedergeschlagen ist.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1420—1426 (1960). Dep. Chemistry Princeton Univ. Princeton N. J. (USA). L. J. Ottendorfer

Zur Sulfatbestimmung in wäßrigen Bodenauszügen empfiehlt M. Marcu[1] das konduktometrische Verfahren. Titriert man mit Bariumacetatlösung in schwach essigsaurem Medium, so ergeben sich genaue Resultate unabhängig von etwa anwesenden Fremdionen und kolloiden organischen Substanzen. Eine Analyse beansprucht nicht mehr als 25 min. — *Ausführung.* Man überzeugt sich in einer Vorprüfung von dem ungefähren Sulfatgehalt des zu untersuchenden Bodenextraktes, gibt eine passende Menge in die Leitfähigkeitszelle, säuert mit 1 ml 70%iger Essigsäure an und liest die Leitfähigkeit ab. Dann läßt man 0,2 n Bariumacetatlösung in Anteilen von 0,1—0,3 ml zufließen, schüttelt um und mißt die Leitfähigkeit in immer gleichen Zeitintervallen, z.B. von fünf zu fünf Minuten. Wenn die Leitfähigkeit zuzunehmen beginnt, kann man nach gutem Durchmischen sofort messen. Der Äquivalenzpunkt erscheint im Leitfähigkeitsdiagramm als scharfer Schnitt zweier Geraden.

[1] Stud. Cercet. sti. (Jaşi), Biol. **11**, 175—184 (1960) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.). A. Kurtenacker

Der Gesamtstickstoffgehalt im Ammoniumnitratdünger und im Ammoniumnitrat-Kalkdünger kann nach P. Hrubeš und L. Kleinová[1] rasch und einfach konduktometrisch bestimmt werden. Da der Ammoniumnitratdünger außer einem schwankenden Feuchtigkeitsgehalt (0,3—1,0% H_2O) praktisch reines NH_4NO_3 ist, besteht lineare Abhängigkeit zwischen der Leitfähigkeit seiner Lösung und ihrem Salz-(Gesamtstickstoff-)gehalt. Für die Auswertung der Messungsergebnisse genügt es, die Eichkurve für den Bereich 33,5—35% Gesamtstickstoff aufzustellen (35% Gesamtstickstoff entspricht 100% NH_4NO_3). Das Verfahren ist auch für den Ammoniumnitratdünger mit Kalkzusatz geeignet, da sich in diesem unter den Bedingungen der technologischen Erzeugung aus $CaCO_3$ eine stets gleichbleibende Menge an löslichem Calciumsalz [$Ca(NO_3)_2$] bildet und die Leitfähigkeit also auch hier nur vom NH_4NO_3- bzw. Feuchtigkeitsgehalt der Probe bestimmt wird. Die Eichkurven werden hier je nach Art des Düngers für Gesamtstickstoffgehalte von 19—22% bzw. 23—26% aufgenommen. — Für die Leitfähigkeitsmessungen (bei 20° C) kann irgendein Leitfähigkeitsapparat dienen. Die Verff. verwenden das einfache Konduktometer nach Šandera und Přidal mit verstellbarer Elektrodenentfernung. Man löst die Proben und Eichsubstanzen in Wasser zu etwa 0,1 m Konzentration. — Die Leitfähigkeitsmethode liefert Resultate, die von denen des Destillationsverfahrens nach Devarda um höchstens $\pm$ 0,1% absolut abweichen. Das konduktometrische Verfahren wird für die laufende Kontrolle der Düngemittelerzeugung empfohlen.

[1] Chem. Průmysl **10**, 473—474 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Nordböhmische chem. Werke, Lovosice (ČSSR). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung des freien Schwefels in natürlichen Schwefelvorkommen, in Konzentraten und Flotationsabfällen empfiehlt T. Tyniec[1] folgende vereinfachte Ausführung des bekannten Sulfitverfahrens: Man befeuchtet 0,2—0,25 g der fein

zerriebenen Probe in einem Weithalskolben mit 5 ml Äthanol, fügt 20 ml frisch bereitete 15%ige Natriumsulfitlösung zu, bedeckt den Kolben mit einem Uhrglas, in das man etwas Wasser füllt, erhitzt auf einer elektrischen Heizplatte und hält 15 min in schwachem Sieden. Nach raschem Abkühlen versetzt man mit 5 ml 36%igem Formaldehyd, 20 ml 20%iger Essigsäure und 2 ml 1%iger Stärkelösung und titriert mit 0,1 n Jodlösung bis zur 10 sec beständigen Blaufärbung. — Der gesamte Zeitbedarf der Bestimmung beträgt 25—30 min gegenüber mehreren Stunden bei der üblichen Ausführung; die Ergebnisse beider Methoden stimmen überein, sind aber etwas niedriger als die Ergebnisse des Extraktionsverfahrens mit Schwefelkohlenstoff. Auch hohe Gehalte an Tonsubstanz in der Probe beeinflussen die Resultate nicht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 775—780 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Schwefelgruben und Werk f. Schwefelprodukte, Tarnobrzeg (Polen).

H. Kurtenacker

Über die Anwendung chemisch-physikalischer Methoden zur Untersuchung von Gläsern, besonders solcher für pharmazeutische Zwecke berichten in einer ausführlichen Übersicht G. Gualandi und O. Scaglioni[1]. Im einzelnen werden behandelt die konduktometrische Analyse (zur Feststellung der Beständigkeit der Gläser gegen den Angriff von Wasser), die elektrometrische Analyse (zur Bestimmung von Borsäure), die polarographische Analyse (zur Bestimmung von Zn, Co, Cu, Pb, Fe usw.), die Flammenphotometrie (zur Bestimmung von Na, K), die Adsorptionsphotometrie (zur Bestimmung von Fe, Cr, Ti, Mn, Zr, SiO_2), die Aufnahme der Adsorptionsspektren (zur Farbmessung der Gläser).

[1] Boll. chim. farm. **98**, 659—676 (1959). Istituto Superiore di Sanità, Roma; Vetrerie Bormioli R. e F. Parma (Italien). A. Kurtenacker

Zur komplexometrischen Schnellbestimmung von Calcium in Tricalciumphosphat geben A. D. Ince und W. A. Forster[1] folgende *Arbeitsvorschrift:* 2 g Tricalciumphosphat werden mit 25 ml Salzsäure (1:4) 1 min gekocht und nach dem Erkalten auf 250 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung werden mit 15 ml Salzsäure (1:4) versetzt, auf 250 ml verdünnt, mit genau 50 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung, 10 ml Ammoniak (D 0,880) und 3 Tr. Eriochromschwarz T-Lösung als Indicator (0,2 g + 5 ml Äthanol + 15 ml Triäthanolamin) versetzt und der Überschuß an ÄDTA wird mit 0,1 n Zn-Maßlösung zurücktitriert. Aus der Differenz gegenüber dem Blindwertsverbrauch ergibt sich der Ca-Gehalt (1 ml 0,1 n Zn-Lösung = 2,004 mg Ca = 2,804 mg CaO.) Die statistische Auswertung ergibt einen Wiederholstreubereich von ± 0,25% (95% Vertrauensbereich). Gegenüber der gravimetrischen Bestimmung fallen die Ergebnisse um 0,26% zu hoch aus.

[1] Analyst **85**, 608—609 (1960). Albright & Wilson (Mfg) Ltd., Oldbury, Birmingham (England). L. J. Ottendorfer

Bestimmung von Zink in Verchromungsbädern durch Extraktion mit Methylisobutylketon und Titration mit ÄDTA. N. Tajima und M. Kurobe[1] arbeiteten das folgende einfache und schnelle *Verfahren* aus: In einem Scheidetrichter versetzt man einen angemessenen Teil der Chrombadlösung mit 5 ml 10%iger Ammoniumrhodanidlösung und extrahiert das gebildete Zinkrhodanid mit 20 ml Methylisobutylketon. Nach dreimaligem Waschen mit Ammoniumrhodanidlösung wird das Zink mit Ammoniak-Ammoniumchloridpufferlösung (p_H 10) ausgeschüttelt und durch ÄDTA-Titration unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator bestimmt. — Vor der Extraktion und dem Auswaschen von Zink muß Eisen durch Zugabe von Ammoniumfluorid maskiert werden. Den störenden Einfluß von Kupfer

beseitigt man durch Versetzen der Lösung mit Kaliumcyanid und Formalin während der Titration. — Unter diesen Bedingungen können 5—6 g Zink/l in 15 min bestimmt werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 612—616 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toyoda Automatic Loom Works, Ltd. (Japan). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Fluorbestimmung in Uran- und Thoriumfluorid durch alkalische Hydrolyse. Zur Kontrolle von Fluorierungsreaktionen, die bei der Metallurgie zur Gewinnung von Uran und ähnlichen Metallen, die für die Kernchemie interessant sind, angewandt werden, wird von M. BARRACHINA-GÓMEZ und L. GASCÓ SÁNCHEZ[1] eine einfache Methode vorgeschlagen, die auf der alkalischen Hydrolyse beruht. Die Methode wird nur von größeren Mengen F_2UO_2 und UO_3 gestört. — *Arbeitsweise.* 1,000 g Probe werden in ein 250 ml-Gefäß eingewogen. Man gibt 25 ml dest. Wasser und 25 ml 1 n Natronlauge zu und erwärmt. Man bedeckt das Gefäß mit einem Uhrglas — ausgenommen wenn die Probe Ammoniumfluoride enthält — und regelt die Temperatur so, daß die alkalische Lösung 10—30 min im leichten Sieden bleibt. Dann wird die Lösung abgekühlt, durch Zugabe von 10 ml Benzol gegen die Luft abgeschlossen, filtriert und das Filtrat in einem Gefäß mit 10 ml Benzol aufgefangen. Man wäscht mit 1%iger NaCl-Lösung bis zur neutralen Reaktion nach und titriert mit 1 n Salzsäure unter Verwendung von 2 Tr. 0,5%igem Kresolrot. Die zur Hydrolyse verbrauchten Hydroxylionen entsprechen den vorhandenen Fluoridionen.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **56**, 589—596 (1960).
IRMGARD PFITZER

Zur Bestimmung des Gehaltes an freier Säure in Plutoniumsalzlösungen beschreiben J. L. PFLUG und F. J. MINER[1] eine *potentiometrische* Methode. Die Verff. setzen 10%ige *Natriumcitrat*lösung als Maskierungsmittel für das leicht hydrolysierbare Plutonium zu. Die Genauigkeit der Bestimmung liegt bei $\pm$ 1%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 362—367 (1960). Rocky Flats Plant, Dow Chem. Co., Denver, Colo. (USA). KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung von freiem Schwefel und von Antimonpentasulfid in technischem Antimon(III)-sulfid extrahiert D. PŘÍSTAVKA[1] den freien Schwefel mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff in der Kälte, während das Antimonpentasulfid indirekt aus der Gewichtsabnahme der zu analysierenden Probe beim Erwärmen auf 290—300° C im Kohlendioxydstrom berechnet wird, wobei das Sb_2S_5 in Sb_2S_3 und in den aus dem Reaktionssystem entweichenden elementaren Schwefel zerlegt wird. Das Verfahren ist einfach in der Durchführung, dauert insgesamt 4—5 Std und liefert Resultate, die für die Schwefelbestimmung mit 0,05%igen und für die Antimonpentasulfidbestimmung mit 0,2%igen Abweichungen reproduzierbar sind. — *Ausführung.* a) Zur Bestimmung des freien Schwefels wird 1 g der zu untersuchenden Probe im Gooch-Tiegel mit 10 ml frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff übergossen. Nach 10 min langer Einwirkung in der Kälte wird rasch abgesaugt. Der Tiegelinhalt wird dann 3mal mit je 5 ml und 3mal mit je 3 ml CS_2 gewaschen, wobei man jedesmal 2 min einwirken läßt und dann absaugt. Die vereinigten Extrakte werden auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird bei 100° C getrocknet und gewogen. Zur Kontrolle kann auch der Tiegelrückstand gewogen werden; die Gewichtsabnahme entspricht dem Feuchtigkeitsgehalt, der auf übliche Art ermittelt werden kann, und dem Gehalt an freiem Schwefel. — b) Zur Antimonpentasulfidbestimmung wird der Tiegel mit dem oben erhaltenen Rückstand oder mit einer neuen 1 g-Einwaage in

dem bei der gravimetrischen Antimonbestimmung als Sulfid gebräuchlichen Ofen im CO_2-Strom 30 min auf 90° C, dann 30 min auf 130° C und 30 min auf 290—300° C erhitzt. Nach dem Abkühlen im CO_2-Strom wird gewogen. Die gefundene Gewichtsabnahme wird nach Abziehen des Feuchtigkeitsgehalts und der festgestellten Menge von Elementarschwefel auf Sb_2S_5 umgerechnet. Die Vollständigkeit des Sb_2S_5-Zerfalls kann durch nochmaliges 30 min langes Erwärmen auf 290—300° C sichergestellt werden.

[1] Chem. Zvesti **14**, 422—424 (1960) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. anal. Chem., Techn. Hochsch., Bratislava (ČSSR). M. Hřivnáč

Schon 0,05% Nitrat in Nitritproben lassen sich nach einem neuen *Titrationsverfahren* von W. Leithe[1] bestimmen. Man löst 5 g der Natriumnitritprobe in 250 ml Wasser und läßt 50 ml dieser Lösung (1 g Probe) in einen eisgekühlten 100 ml-Meßkolben mit einer Geschwindigkeit von 1—2 Tr./sec eintropfen. Der Meßkolben enthält 25 ml einer Amidosulfonsäurelösung von 150 g/l. Während des etwa 10 min dauernden Eintropfens wird mit einem Magnetrührer gerührt. Danach läßt man noch 3 min bei 20° C stehen und füllt dann mit Wasser zur Marke auf. Jetzt werden 10 ml der mit Amidosulfonsäure von Nitrit befreiten Lösung mit 2 g Kochsalz versetzt und 10 ml einer schwefelsauren 0,02 n Eisen(II)-sulfatlösung zugesetzt. Man läßt sofort 5 min lang kochen, kühlt ab, setzt 5 Tr. einer 0,0025 m Ferroinlösung zu und titriert sofort mit 0,01 n Kaliumdichromatlösung aus einer 25 ml-Bürette, welche 0,01 ml abzulesen gestattet. Die Ermittlung eines Blindwertes mit 10 ml Wasser an Stelle der Probelösung ist nötig. Hierbei ist besonders darauf zu achten, daß die Titrationen bei der gleichen Temperatur (± 0,5° C) ausgeführt werden. [1 ml 0,01 n Dichromatlösung ≙ 0,2834 mg $NaNO_3$.] — *Eisen(II)-sulfatlösung.* Man löst 5,6 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 100 ml Wasser, setzt 1500 g 96%ige nitratfreie Schwefelsäure zu und füllt zum Liter auf.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 762—765. Österr. Stickstoffwerke A.G., Linz/Donau. Klaus Brodersen

Die Bestimmung von Eisen, Blei und Arsen in Antimonsulfid haben G. Norwitz, J. Cohen und M. E. Everett[1] überarbeitet. *Eisen* kann ohne Abtrennung colorimetrisch als *o-Phenanthrolinkomplex* nach Reduktion mit Hydroxylammoniumchlorid gemessen werden. Antimon wird durch Weinsäure in Lösung gehalten. *Blei* wird aus ammoniakalischer Lösung mit Dithizon-Chloroform extrahiert und als *Sulfat* bestimmt. *Arsen* wird als Chlorid bei einer Temperatur von höchstens 95° C abdestilliert und colorimetrisch als *Molybdänblau* ermittelt. Bei den colorimetrischen Analysen werden mit Lösungen bekannten Gehalts Eichkurven aufgestellt. — *Arbeitsvorschriften. Eisen.* 0,5 g der Probe kocht man 5 min mit 20 ml Salzsäure, gibt nach dem Abkühlen 20 ml 10%ige Weinsäurelösung hinzu und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Einen aliquoten Teil dieser Lösung (20 ml bis zu 0,7% Fe, darüber 10 ml) versetzt man mit 30 ml Wasser, 10 ml 5%iger Hydroxylammoniumchloridlösung und nach 15 min mit 10 ml 0,2%iger o-Phenanthrolinlösung und 20 ml 50%iger Natriumacetatlösung und verdünnt im Meßkolben auf 200 ml. Nach 30 min mißt man die Extinktion bei 500 nm gegen eine Blindlösung der Reagentien. — *Blei.* Man löst die Einwaage (bei 0,2—0,6% Pb 3—1 g) unter Kochen (8—10 min) mit 30 ml Salzsäure, verdünnt mit 20 ml Wasser, filtriert und wäscht mit Salzsäure (1:5). Zum Filtrat gibt man 30 ml 20%ige Weinsäurelösung neutralisiert mit Ammoniak gegen Lackmus und gibt noch 5 Tr. Überschuß hinzu. Man verdünnt auf etwa 200 ml, schüttelt 2 min mit 50 ml einer 0,02%igen Lösung von Dithizon in Chloroform, wäscht nach dem Abtrennen die wäßrige Phase 2mal mit 10 ml Chloroform, extrahiert noch einmal mit 50 ml und

dann so oft mit 25 ml Chloroform, bis die Lösung grün oder blaugrün geworden ist. Die vereinigten Chloroformextrakte dampft man zur Trockne ein, gibt 5 ml Salpetersäure und 3 ml Schwefelsäure hinzu, raucht ab, bis SO_3-Nebel entweichen, versetzt mit einigen Tropfen Salpetersäure und raucht weiterhin 10 min (die letzten 5 min ohne Bedeckung) ab. Dann verdünnt man mit 50 ml Wasser, kocht 1 min, läßt über Nacht stehen, filtriert in einen Porzellanfiltertiegel, wäscht mit verd. Schwefelsäure (5:1000), erhitzt den Tiegel 5 min in einem Porzellantiegel mit einem Meker-Brenner und wägt nach dem Abkühlen. — *Arsen.* Man raucht die Einwaage (bei 0,05—1% As 0,5—0,1 g) im bedeckten Becherglas mit 10 ml Salpetersäure und 5 ml Schwefelsäure ab, bis weiße Nebel zu entweichen beginnen, und dann noch 7 min weiter und spült das Uhrglas mit genau 5 ml Wasser ab. Die eisgekühlte Vorlage wird mit 20 ml Wasser beschickt. In den Destillationskolben gibt man 0,3 g Hydrazinsulfat und 2 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure, zur Probelösung 10 ml Salzsäure in 2 Portionen und bringt die Lösung in den Destillationskolben. Man erhitzt im inerten Gasstrom (5 Blasen/sec) auf etwa 93° C und hält die Temperatur 5—7 min auf 92—95° C. Enthält die Probe mehr als 0,125% As, so verdünnt man das Destillat im Meßkolben auf 50 ml. Einen aliquoten Teil mit 0,15—0,25 mg As versetzt man mit 15 ml Salpetersäure, dampft vorsichtig zur Trockne ein, fügt 50 ml Reagenslösung (siehe unten) hinzu, läßt 15 min im siedenden Wasser stehen und mißt nach dem Abkühlen die Extinktion bei 660 nm gegen eine Lösung der Reagentien. — Zur *Darstellung der Reagenslösung* verdünnt man 30 ml einer Lösung von 70 ml Schwefelsäure und 5 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ in 500 ml mit Wasser auf etwa 200 ml, gibt 3 ml 0,15%ige Hydrazinsulfatlösung hinzu und verdünnt auf 300 ml. Die Lösung muß täglich frisch bereitet werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1132—1135 (1960). Pitman-Dunn Labs., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA). G. Denk

Zur Bestimmung von Brom in Ausgangslaugen und entbromierten Laugen bei der Bromdarstellung oxydiert J. M. Rafols-Rovira[1] das Bromid mit Hypochlorit zu Bromat und bestimmt dieses jodometrisch. Zur *Bestimmung von Verunreinigungen des Broms* mit Chlor verwendet Verf. die Methode von H. Lapp und H. Reimers[2], die auf der Dichtebestimmung beruht. Der Gehalt an *HBr im Brom* wird ermittelt durch Umsatz mit einer 0,25 n KBr-Lösung, Vertreiben des absorbierten Broms durch einen durchgeleiteten Luftstrom und Titration der freien Säure mit 0,01 n Natronlauge.

[1] Inform. Quím. analit. **14**, 100—106 (1960). Jefe Servicios Quimicos de "Aprovechamientos Salineros". S. A. (Spanien). — [2] Diese Z. **128**, 12 (1947).
Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung von Kaliumchlorat und Kaliumdichromat in den Massen der Zündholzköpfchen empfehlen Z. Marczenko und Z. Skorko-Trybuła[1] folgende *Arbeitsweise:* Man zerkleinert die Zündholzköpfchen in einem Porzellanmörser mit Holzstößel in kleinen Portionen vorsichtig auf die Korngröße 0,3 mm, wägt von dem Pulver 2 g ein und kocht in einem bedeckten Gefäß mit etwa 120 ml Wasser 10—15 min lang. Hierauf gibt man 15 Tr. konz. Ammoniak und 10 ml Koagulationslösung zu [125 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ + 25 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ + 3 ml konz. Schwefelsäure im Liter], filtriert, wäscht mit heißem Wasser und füllt das klare Filtrat mit Wasser auf 250 ml auf. (Der Niederschlag der Hydroxide von Eisen und Aluminium reißt feine Teilchen der Probe nieder, die sonst das Filtrat trüben würden.) In 25 ml des Filtrates bestimmt man die Summe Chlorat und Dichromat, indem man mit 50 ml 0,2 n Mohrscher Salzlösung 5 min kocht und nach dem Abkühlen den Fe^{II}-Überschuß mit 0,2 n $KMnO_4$-Lösung zurücktitriert. Weitere 25 ml des Filtrates

versetzt man mit 2 ml Ammoniak und etwa 0,5 g $(NH_4)_2S_2O_8$ und erhitzt, bis der meist vorhandene Azofarbstoff zerstört ist. Nach dem Abkühlen säuert man mit 10 ml Schwefelsäure(1 + 3) an, füllt auf 50 ml auf und mißt die von Dichromat herrührende Farbe unter Verwendung von Blau- oder Violettfilter. Ausgewertet wird an Hand einer mit reinem $K_2Cr_2O_7$ gewonnenen Eichgeraden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 71—77 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anal. Chem., Polytechn. Warschau (Polen). A. KURTENACKER

---

4. Analyse von biologischem Material

Eine Mikromethode zur Bestimmung des pH-Wertes, des Kohlendioxidpartialdruckes, des Basenüberschusses und von Standard-Hydrogencarbonat im Capillarblut geben O. S. ANDERSEN, K. ENGEL, K. JØRGENSEN und P. ASTRUP[1] an. Verff. haben eine Glaselektrode entwickelt, bei der man mit 25 μl Blut auskommt, außerdem eine Apparatur, mit der man 30—50 μl Blut mit einem Sauerstoff-Kohlendioxidgemisch von 4,0 und 8,0% CO_2 ins Gleichgewicht setzen kann. Für die Aufnahme des Blutes haben sie eine besondere Capillare entwickelt. Die sehr eingehenden, mit Abbildungen belegten Ausführungen mögen im Original eingesehen werden. Aus den verschiedenen pH-Meßwerten (vor und nach den beiden Sättigungen mit den Gasgemischen) sind die nicht direkt gemessenen Werte Nomogrammen zu entnehmen.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **12**, 172—176 (1960). E. MÜLLER, Würzburg

Über die Bestimmung des Säure- oder Basenüberschusses im menschlichen Körper berichten K. MELLEMGAARD und P. ASTRUP[1]. Verff. führen die Untersuchungen bei 6 Männern und 3 Frauen im Alter von 19—62 Jahren durch. Es handelt sich um Patienten, deren Säure-Basenhaushalt und Nierenfunktion normal ist, und die an keiner Lungen- oder Herzkrankheit leiden. Vor dem Versuch bekommen die Versuchspersonen 1—1,5 l Wasser zu trinken. Innerhalb von etwa 10 min infundieren Verff. 200—300 ml 5%ige Natriumhydrogencarbonatlösung (~ 2 m Äqu/kg Körpergewicht) in die Cubitalvene. Vor und nach Infusion bestimmen sie im arteriellen Blut (Arteriennadel in der A. Brachialis) und im Harn (Katheter) in Intervallen von zuerst 10 und dann 30 min 1—2 Std lang Natrium, Kalium, Chlorid, Standard-Hydrogencarbonat nach K. JØRGENSEN und P. ASTRUP[2], den pH-Wert und den CO_2-Partialdruck. Die ermittelten Werte sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Der Überschuß an Base oder Säure im Körper läßt sich mit genügender Genauigkeit nach folgender Formel berechnen: 0,3 · Körpergewicht in Kilogramm · (Basenüberschuß in mÄq./l Blut).

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **12**, 187—199 (1960). Med. Dept. B and Dept. Clin. Chem., Rigshospitalet, Kopenhagen (Dänemark). — [2] J. clin. Lab. Invest. **9**, 122 (1957). E. MÜLLER, Würzburg

Eine Methode zur Trennung der Säuren des Tricarbonsäurecyclus an Celitesäulen und ihre Anwendung auf *Organe von Ascaris lumbricoides Var. Suis* teilen Y. UENO, H. OYA und T. BANDO[1] mit. — *Ausführung.* 5 g Celite, mit Äther gewaschen und mindestens 5 Std bei 100° C getrocknet, verrührt man mit 2 ml 0,2 n Schwefelsäure, suspendiert in 30 ml trockenem Chloroform, gießt in 4 oder 5 Portionen in ein 10×300 mm-Chromatographierohr, und stampft jedesmal mit einem Glasstab leicht fest, so daß eine Säule von 5—6 cm entsteht. 1 ml Probe säuert man mit einigen Tropfen 5 n Schwefelsäure an, mischt mit etwa 1 g Celite, suspendiert

in 5 ml Chloroform und gießt auf die Säule. Man eluiert nacheinander mit je 50 ml eines n-Butanol-Chloroformgemisches mit 1, 5, 10, 20, 25, 30 und 35 Vol-% Butanol in 5 ml-Fraktionen je 3 min. Dann erhält man nacheinander Brenztraubensäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure + Milchsäure, Oxalessigsäure, α-Ketoglutarsäure, Äpfelsäure, cis-Aconitsäure und Citronensäure. Die Fraktionen mit Bernsteinsäure und Milchsäure engt man auf 1 ml ein, chromatographiert an einer zweiten Säule und eluiert mit 10% Isoamylalkohol in Chloroform. So lassen sich die beiden Säuren trennen, wobei Bernsteinsäure zuerst erscheint. Verff. titrieren jede Fraktion mit 0,002 n Kalilauge nach Zusatz von 2 ml Wasser mit 2 Tr. 0,005%iger methanolischer Kresolrotlösung als Indicator unter CO_2-freien Bedingungen. Die einzelnen Substanzen identifizieren sie nach bekannten Methoden. Acetessigsäure wird zerstört. Bei der untersuchten Ascarisart fehlen sowohl in der Körperflüssigkeit als auch in der Muskulatur Fumarsäure, Äpfelsäure, Aconitsäure und Citronensäure.

[1] J. Biochemistry **47**, 771—776 (1960). Dep. Pharmacology, Fac. Med., Univ. Tokyo (Japan). E. Müller, Würzburg

Schnellbestimmung von Zink in biologischem Material. H. Keller und W. Grashoff[1] berichten über eine vereinfachte Ausführung der von G. Weitzel und A. M. Fretzdorff[2] eingeführten polarographischen Bestimmung von Zink in biologischem Material. An Stelle der feuchten Veraschung tritt die Verbrennung im O_2-gefüllten Kolben nach der Originalvorschrift von W. Schöniger[3], jedoch in einem 500 ml-Kolben mit seitlichem Stutzen, und kragenförmig erweitertem Rand (Abb. 1). Der Vorteil dieser Anordnung ist, daß erhitzte Gase oben nicht entweichen können und Verluste so vermieden werden. Verbrannt werden etwa 50 mg Substanz. Der Boden des Gefäßes wird mit 10 ml 0,5 n Oxalsäurelösung beschickt. Muß das Zink angereichert werden, können mehrere Verbrennungen mit derselben Aufnahmelösung durchgeführt werden. Nach der Verbrennung und Durchmischung wird 1 ml 13,5 n Ammoniaklösung in den Kragen gefüllt und durch leichtes Anheben des Stopfens eingesaugt. Die polarographische Bestimmung erfolgt nach J. Knanishu und T. Rice[4], wobei die Lösung mit H_2 durchperlt wird, der vorher eine Waschflasche mit 1 n Ammoniak passiert hat. Phosphat- und Calciumionen stören nicht. Eisen kann ebenfalls bestimmt werden, wenn es vorher vollständig zu Fe^{III} oxydiert worden ist. Die kleinste sicher erfaßbare Menge Zn liegt bei 5 μg/10 ml. Enthält die Probe größere Mengen Kobalt (1,5 μg/10 ml Polarographielösung), so ist das beschriebene Verfahren nicht anwendbar.

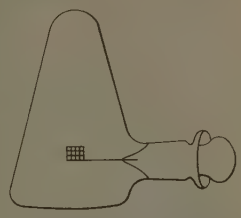


Abb. 1. Verbrennungskolben nach Keller und Grashoff

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **318**, 278—280 (1960). Inst. physiol. Chemie und Physikochemie, Univ. Kiel. — [2] Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **292**, 212 (1953). — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956). — [4] Ind. Engng. Chem. **17**, 444 (1945). A. Niemann

Zur Bestimmung von Hydrogencarbonat im Blutplasma empfiehlt I. Holm-Jensen[1] die Ausführung der Conway-Methode[2] in einer CO_2-freien Atmosphäre. Die Conway-Mikrodiffusionskammer wird hierzu mit einem Plexiglasdeckel versehen, der mit einer exzentrisch angeordneten Bohrung für die Zufuhr CO_2-freier Luft und mit einer zentralen Bohrung für die Pipette versehen ist. Die Luft strömt nach Passieren eines Natronkalktrockenturmes und einer kleinen Waschflasche mit Wasser mit einer Geschwindigkeit von 20 ml/min unter einem Druck von 10 cm Wassersäule in

die Diffusionskammer, die auf dem Motorgehäuse eines Magnetrührers angeordnet ist. Als Magnetrührer werden 2 Stahlkugeln aus Kugellagern (3 mm und etwa 2,4 mm ⌀) verwendet. Zur *Ausführung* der Analyse wird die äußere Kammer mit 0,5 ml 0,1 m Schwefelsäure beschickt, die beiden Stahlkugeln werden in die innere Kammer gelegt. Nach Aufsetzen des mit Vaseline gefetteten Deckels samt Gaseinleitungsrohr wird die Kammer 2 min mit CO_2-freier Luft gespült. Ein gemessenes Volumen (meist 100,0 μl) 0,009—0,01 m $BaOH_2$-Lösung (mit 10 ml/l 0,1%iger Thymolphthaleinlösung) wird in die innere Kammer eingetragen und diese mit dem Stopfen verschlossen. Nach Entfernen des Gaseinleiterohres wird sofort die Probe eingebracht und das Loch sogleich wieder verschlossen. Die Kammer wird nun, wie von CONWAY beschrieben, geschüttelt und 60 min stehen gelassen. Zur Titration wird die Kammer auf das Rührgerät gesetzt, das Gaseinleiterohr wird wieder aufgesetzt und die Bürettenspitze durch die Mittelbohrung eingeführt. Die Titration kann nun ohne Gefahr in CO_2-freiem Gasstrom ausgeführt werden. Der Verf. empfiehlt dazu die Verwendung der von ihm beschriebenen Mikrobürette[3]. Der Gehalt einer 0,100 ml-Probe mit etwa 25 mMol/l Hydrogencarbonat kann auf $\pm$ 0,2 mMol/l bestimmt werden.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **12**, 269—273 (1960). Pharmac. Inst., Univ. Aarhus (Dänemark). — [2] CONWAY, E. J.: Microdiffusion Analysis and Volumetric Error, 3 rd Edit., Crosby, Lockwood & Son, London 1950. — [3] HOLM-JENSEN, I.: Scand. J. clin. Lab. Invest., im Druck. L. J. OTTENDORFER

Polarographische Bestimmung von Nitrat in biologischem Material. M. BARTÍK und J. KUPKA[1] haben eine Methode ausgearbeitet, bei der nach Reaktion mit Sulfosalicylsäure bei Blut und eiweißreichen Proben bzw. mit Phenol bei Harn und eiweißarmen Proben die entstandenen Nitrokörper polarographisch bestimmt werden. Die Sulfosalicylsäure dient gleichzeitig als Eiweißfällungsreagens[2]. Die Polarographie erfolgt in der Nitrierlösung. — *Ausführung.* In 2 Zentrifugengläser gibt man je 0,5 ml *Blut* + 0,5 ml Wasser, in 2 weitere Gläser 0,5 ml Blut + 0,5 ml Standard-Nitratlösung. Alle vier Gläser erhalten je 1 ml 20%ige wäßrige Sulfosalicylsäurelösung. Man mischt mit einem Glasstab und zentrifugiert. 1 ml vom Überstand läßt man längs der Reagensglaswand zu 2 ml vorher vorbereiteter konz. Schwefelsäure fließen. Es wird kräftig geschüttelt, wobei sich die Nitrierung vollzieht. Nach Abkühlen verdünnt man noch mit 2 ml Wasser und polarographiert. Die Nitratkonzentration wird mit der Standardzusatzmethode oder bei reinen Lösungen mit Hilfe von Eichkurven ermittelt. — Für die Nitratbestimmung im *Harn* versetzt man 0,5 ml Untersuchungslösung mit 0,5 ml Phenol (liquefactum), verrührt und gibt vorsichtig 2 ml konz. Schwefelsäure zu. Man schüttelt kräftig durch und verdünnt nach dem Erkalten mit 2 ml Wasser. Nach Entfernung des Luftsauerstoffs wird polarographiert. Als Bezugselektrode benutzt man entweder eine Quecksilber(I)-sulfatelektrode oder Bodenquecksilber. — Zur *Nitratbestimmung in Futtermitteln* verwendet man einen wäßrigen Auszug (25 g + 75 ml). — Bei Benutzung des Polarographen Heyrovský V 301 konnten 0,01 mg Nitrat verläßlich in 1 ml Probe bestimmt werden. Die Werte sind auf 1% reproduzierbar. — Bei *Gegenwart von Nitriten* erhält man in Gegenwart von Sulfosalicylsäure zu hohe Werte. Etwa ein Drittel des anwesenden Nitrits geht in Nitrat über. Die Nitrite müssen vorher zerstört oder mitbestimmt werden. Die Bestimmung mit Phenol wird kaum gestört.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3356—3362 (1960). Inst. Chemie und Physik, Veterinärfakultät, Košice (ČSSR). — [2] Siehe auch M. BARTÍK u. J. KUPKA: Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3391 (1960); vgl. diese Z. **183**, 236 (1961). A. NIEMANN

Eine Methode zur Bestimmung von Vanadium in biologischem Material gibt F. H. Hulcher[1] an. Sie beruht auf der spektrophotometrischen Auswertung des Benzohydroxamsäurekomplexes, der erst bei p_H 3 quantitativ in Octylalkohol übergeht, während der entsprechende Eisenkomplex, der stören würde, schon bei p_H 8,5 mit Octylalkohol ausgeschüttelt werden kann. Gefärbte Komplexe geben unter gleichen Bedingungen noch Niob, Kobalt, Quecksilber und Titan; Kobalt aber erst in 100mal größerer Konzentration, und die drei anderen Elemente fehlen normalerweise. — *Ausführung.* Je Gramm Gewebe verascht man feucht mit 1,0 ml konz. Salpetersäure + 1,5 ml Perchlorsäure (Konzentration nicht angegeben, Ref.), indem man im Kjeldahl-Kolben zuerst auf 120° C bis zum Aufhören der Rauchentwicklung und dann auf etwa 170° C bis zur Klärung erhitzt. Auch Knochen lassen sich so aufschließen, die großen Calciummengen stören nicht. Mit 6 n Ammoniak stellt man auf p_H 8,5 ein (p_H-Meter), gibt 2,0 ml 0,1 m wäßrige Benzhydroxamsäurelösung zu, mischt und füllt mit Trishydroxymethylaminomethanpufferlösung (siehe unten) auf 10—20 ml auf. Man schüttelt mit 5,0 ml Octylalkohol (oder mit Octylalkohol-Benzol (1:1), wenn eine Zwischenzone bleibt), zentrifugiert und wiederholt die Extraktion bis alles Eisen entfernt ist, was man in der organischen Phase bei 450 nm kontrolliert. Bei mehr als 15 mg Eisen muß man mehr Benzohydroxamsäure zugeben. Die wäßrige Phase stellt man zuerst mit 6 n und dann mit 0,2 n Salzsäure auf p_H 3,0 ein, setzt 3,0 ml 0,1 m Glycin-Salzsäurepufferlösung von p_H 3,0 und 1 ml 0,1 m Benzhydroxamsäurelösung in obiger Pufferlösung zu, mischt und läßt einige Minuten stehen. Je nach Vanadiummenge (0,1—10,0 μg) gibt man 2,0 oder (10,0—50,0 μg) 4,0 ml Octylalkohol zu, schüttelt 3 min kräftig, zentrifugiert oder läßt über Nacht stehen und mißt im Octylalkohol die Extinktion bei 450 nm. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve, die man mit einer Standardlösung (siehe unten) aufstellt. — *Trishydroxymethylaminomethanpufferlösung.* 100 ml einer 0,02 m wäßrigen Lösung (2,42 g/l) stellt man mit 0,2 n Salzsäure auf p_H 8,5 ein und verdünnt zu 1 l. — *Vanadiumstandardlösung.* Man löst 0,2296 g Ammoniummetavanadat in 25 ml n Salzsäure und verdünnt zu 1 l. 1 ml enthält 100 μg Vanadium. — *Eisenstandardlösung.* 0,1000 g analysenreines Eisen löst man in Salpetersäure-Wasser (1:3), kocht zum Verjagen der Stickoxide und füllt zum Liter auf.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1183—1185 (1960). Bowman Gray School Med., Wake Forrest College, Winston-Salem N.C. (USA). E. Müller, Würzburg

Wolfram im Blutserum und in Pflanzenmaterial läßt sich nach Untersuchungen von H. J. M. Bowen[1] durch *Neutronenaktivierungsanalyse* bestimmen. Wie der Verf. berichtet, wird die theoretische Nachweisempfindlichkeit von 50 pg ($\mu\mu$g) nicht erreicht. Es ließen sich 1 ng (mμg) auf $\pm$ 10% genau bestimmen. Die Proben wurden 24 Std lang im BEPO-Reaktor (Harwell; 10^{12} n/sec/cm^2) aktiviert. Man fällt zunächst als Wolframsäure mit Träger aus 16 n salpetersaurer Lösung, arbeitet ähnlich wie R. J. Prestwood[2] zur Dekontaminierung weiter (Eisenhydroxid und Magnesiumammoniumphosphat bei p_H 8 fällen), schüttelt aus weinsaurer Lösung Kupferronchelate in Chloroform aus, oxydiert die Weinsäure mit Salpetersäure, fällt wieder als Wolframsäure aus, löst ammoniakalisch, fällt mehrmals als α-Benzoinoximchelat aus, verglüht bei 540° C (30 min) zum Wolframtrioxid, bringt die Proben zur Aktivitätsbestimmung und bestimmt die Aktivität des ^{187}W (Halbwertszeit 24 Std) in den Proben. Das ebenfalls in den Proben entstandene ^{32}P (Halbwertszeit 14 Tage) läßt sich nicht quantitativ abtrennen, gibt sich jedoch durch die nach 10 Tagen noch in den Proben meßbare Aktivität zu erkennen. Die Einzelheiten der Ausführung sind im Original beschrieben.

[1] Biochemic. J. **77**, 79—82 (1960). Wantage Rad. Lab., Grove, Berks. (England.) — [2] U.S. Atom. Energ. Comm., Los Alamos, Rep LA—1721 (2nd Rev.) Washington D.C., USA. Klaus Brodersen

Über die Verwendung von Sulfosalicylsäure zur Eiweißfällung bei der polarographischen Bestimmung von Chloriden in biologischem Material berichten M. Bartík und J. Kupka[1]. Man pipettiert 1 ml der zu untersuchenden Probe (*Gewebe* homogenisiert man, schüttelt es mit Wasser aus und verwendet den Extrakt zur Bestimmung) zu 2 ml 20%iger wäßriger Sulfosalicylsäure, füllt mit Wasser auf 10 ml auf und zentrifugiert. Mit der überstehenden Lösung nimmt man die polarographische Kurve auf, hier in der Apparatur nach Heyrovský [Kalousek-Gefäß, Quecksilber(I)-sulfat-Bezugselektrode]. Der Sauerstoff braucht nicht aus der Lösung entfernt zu werden, weil durch die Adsorptionswirkung der Sulfosalicylsäure die Potentialstufen verschoben sind und Sauerstoff und Chlorid sich nicht stören. Bei Mengen über 300 mg-% Kochsalz muß man stärker verdünnen. Die Werte ermittelt man aus Eichkurven oder durch Verwendung der Standardzusatz-Methode.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3391—3393 (1960). Inst. f. Chem. u. Phys., Veterinärfak., Košice (ČSSR). Ursula Baumann

Über die Bestimmung von Eiweiß im Harn berichtet H. W. Marlow[1]. Es handelt sich um eine modifizierte Biuretmethode, die für Serien- und Routineuntersuchungen geeignet und für klinische Zwecke genügend genau ist. — *Ausführung.* Den 24 Std- oder den auf D 1,018 eingestellten Nachtharn verdünnt man mit Wasser 1:10. 0,2 ml dieser Verdünnung mischt man in einer 19 mm-Küvette mit 3,8 ml Wasser und 1 ml Biuretreagens, das kurz vor Gebrauch durch Mischen von 45 ml Lösung A mit 5 ml Lösung B (siehe unten) hergestellt wird. Der Ansatz und ein Blindansatz aus 4,8 ml Wasser + 0,2 ml Harnverdünnung bleiben 15 min stehen. Man versetzt in 30 sec Abständen Blindansatz und Proben mit 1 ml Folin-Ciocalteu-Phenolreagens, das 1:2 verdünnt ist, und läßt bis zum Messen genau 15 min stehen. Mit dem Blindansatz stellt man auf 0 ein und mißt die Extinktion bei 700 nm. Dann ist gemessene Extinktion mal 1490 = mg Eiweiß/100 ml Harn. — *Lösung A.* Man löst 10 g Natriumhydroxid, 40 g wasserfreies Natriumcarbonat und 1 g Seignettesalz in Wasser zu 1 l. — *Lösung B.* Man löst 5 g Kupfer(II)-sulfatpentahydrat in Wasser zu 1 l.

[1] Clin. Chemistry **6**, 341—344 (1960). Dept. Biochem., Vet. Administ. Hospital, Downey, Ill. (USA). E. Müller, Würzburg

Bei der Anfärbung von Proteinen mit Bromphenolblau, z. B. in Pherogrammen, erhält man nach G. G. Selman[1] nur dann quantitativ auswertbare und vergleichbare Resultate, wenn dabei sowohl das individuelle Verhalten der einzelnen Proteingruppen als auch der Einfluß der jeweils angewendeten Färbemethode auf die zu färbenden Substanzen berücksichtigt werden. Verf. kommt zu diesem Schluß auf Grund von Tüpfelversuchen auf Papier, bei denen *Aminosäuren, Peptide, Purine, Nucleotide, Pyrimidinbasen, Xanthosin, Adenosin,* die *Vitamine* B_2 und B_6, *Cholin, Cholesterin, Desoxyribonucleinsäure* und *Ribonucleinsäure* verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Färbemethoden unterworfen wurden. In zahlreichen Fällen wurden auch diese niedermolekularen Substanzen angefärbt, insbesondere *Imidazolderivate* und *Verbindungen mit Sulfhydrylgruppen.* Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 531—535 (1960). Inst. Animal Genetics, Edinburgh (Schottland). H. Hartkamp

Die Trennung der Serumproteine durch Dichte-Gradient-Elektrophorese beschreibt J. K. Colehour[1]. Die Fraktionen (α-,β- und γ-Globulin, Albumin und Präalbumin) können im präparativen Maßstab getrennt und quantitativ bestimmt werden. *Zur Messung* dient ein Elektrophoresegerät der Fa. LKB-Instruments

(Abb. 1), dessen mittleres Rohr (2) mit einer Saccharoselösung (siehe unten) gefüllt wird, deren Dichte von unten nach oben kontinuierlich abnimmt. Zur Füllung dient die abgebildete Versuchsanordnung (Abb. 2) (dort angegebene Lösungen siehe unten). Man verwendet 3 ml Serum je Versuch, dem man soviel Saccharose zusetzt, daß ein Plexiglaskügelchen von 2 mm darin schwimmt (entspricht einem spezifischen Gewicht von 1,185). Man beschickt die sehr gut getrocknete Apparatur wie aus Abb. 1 hervorgeht. Dann elektrophoresiert man 48 Std mit 420 V (Temperatur der Kühlflüssigkeit 3° C). Die Stromstärke fällt in dieser Zeit von 17 bis 19 Milliamp. auf 15 Milliamp. ab. Die Wanderung des Albumins (150—180 mm) kann durch einige Mikrogramm Bromphenolblau, die man dem Serum zufügt, sichtbar gemacht werden. Nach der Trennung schließt man Hahn *1* und *3* und

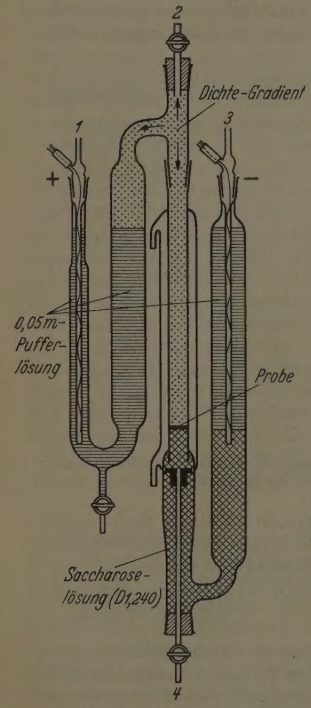


Abb. 1

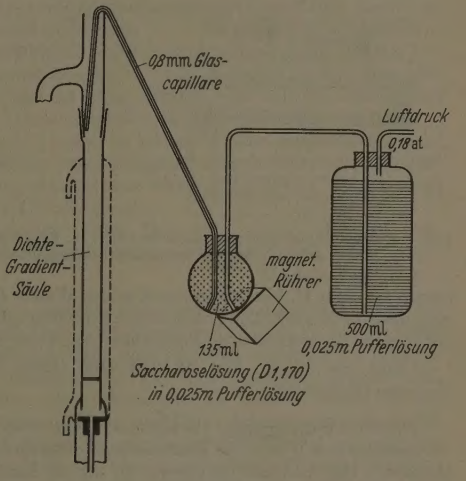


Abb. 2

Abb. 1. Dichte-Gradient-Gerät nach COLEHOUR (Lösungen siehe Text)

Abb. 2. Vorrichtung zur Herstellung des Dichte-Gradienten nach COLEHOUR (Lösungen siehe Text)

öffnet Hahn *2* und *4* (*4* ist zur Capillare ausgezogen) und entnimmt 80 Proben zu 1,5 ml. Die Ausflußgeschwindigkeit soll 1 Tr./sec betragen. 0,5 ml jeder Probe verdünnt man mit 2 ml Kochsalzlösung (p_H 7,4) und bestimmt die optische Dichte bei 277,5 nm gegen die Kochsalzlösung als Blindwert. Die erhaltene Kurve (Dichte gegen Nummer der Probe) wertet man planimetrisch aus. Als Null-Linie nimmt man hier das Minimum zwischen Albumin und Präalbumin. — *0,05 m Barbiturat-Acetat-Salzsäure-Puffer.* Man löst 41,3 g Natriumbarbiturat, 27,2 g Natriumacetattrihydrat und 3,0 ml konz. Salzsäure zu 4 l in Wasser und stellt den p_H-Wert auf 8,6 ein. — *0,025 m Puffer.* Die vorstehende Lösung wird 1 : 1 mit Wasser verdünnt. — *„Schwere" Saccharoselösung.* Man gibt 700 ml Saccharosekristalle in einen 1 l-Schüttelzylinder und füllt mit 0,05 m Pufferlösung zur Marke auf. Die genaue

Dichte (1,240) muß durch Zugabe von Puffer oder Saccharose eingestellt werden. — „*Leichte*“ *Saccharoselösung* (1,170). Man löst Saccharose in 0,025 m Pufferlösung.

[1] Clin. Chemistry **6**, 485—494 (1960). School of Aviation Med., US Naval Aviation Med. Center, Pensacola, Fla. (USA). URSULA BAUMANN

Aminosäuren. *Über die Elektrophorese von Aminosäuren auf Cellulosepulver* berichten C. MONTANT und J. M. TOUZE-SOULET[1]. Verff. geben eine etwas modifizierte Apparatur aus Polyvinylchlorid mit Asbestdeckel für das horizontale Ver-

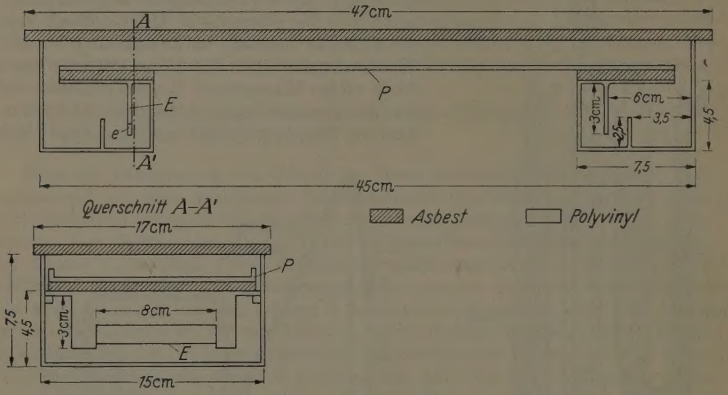


Abb. 1. Elektrophoreseapparatur nach MONTANT u. TOUZE-SOULET. *E* Elektroden (Platindraht); *P* Platte zum Auftragen des Cellulosepulvers; *AA'* Querschnitt

fahren an (Abb. 1). Mit Essigsäure-Pyridin-Wasser (10:30:4870) von p_H 3,9 erhält man nach 14 Std mit 250 V und 80 mA im Kühlraum die gleichen Trenneffekte wie auf Papier. Es lassen sich so Fraktionen von 40 mg Aminosäure aufteilen.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **42**, 161—166 (1960) Lab. Cryptogamie, Fac. Sci., Toulouse (Frankreich). E. MÜLLER, Würzburg

Die chromatographische Trennung von Aminosäuren an Ionenaustauschern unter Verwendung von Wasser als Elutionsmittel untersuchen D. L. BUCHANAN und R. T. MARKIW[1]. Die Austauscher (Dowex 50 und 3, Nalcit X-219, Duolit A4, C-63 und C-62, Amberlit CG-50, XE-89, XE-112, XE-168, XE-58 und IR-45, Carboxymethylcellulose, Deacidit, Diäthylaminoäthylcellulose) werden rein in verschiedenen Feinheitsgraden oder in Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet. Die Versuchsbedingungen, wie Abmessung der Säulen, Durchlaufgeschwindigkeit und Temperatur werden außerdem variiert. Das Ziel der Untersuchung war, spezifische Säulenfüllungen zur Trennung von Aminosäuregemischen bestimmter Zusammensetzung zu finden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1400—1407 (1960). Vet. Admin. Hosp., West Haven, Conn., und Dep. Biochem., Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).
URSULA BAUMANN

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Gesamt-α-Aminosäuren im Urin mit Ninhydrin, bei der der störende Einfluß von Ammoniak, Harnstoff, gebundenen Aminosäuren und Spuren Eiweiß eliminiert ist, beschreiben A. KHACHADURIAN, W. E. KNOX und A. M. CULLEN[1]. Da der ausgeschiedene Gesamt-

Aminosäuren-Gehalt bei gesunden Personen bemerkenswert konstant ist, sind die Befunde diagnostisch (Aminoaciduria bei z.B. Diabetes oder Leukämien) auswertbar. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 0,2 ml Urin in einem Erlenmeyer-Kolben mit 0,2 ml 0,2 m Carbonatpuffer p_H 10,5 (siehe unten). Dann taucht man den Hals eines kleinen Trichters in 2 n Schwefelsäure, sodaß ein Tropfen der Säure hängenbleibt, wischt den Hals von außen trocken und setzt den Trichter so auf die Probe auf, daß der Tropfen 1—2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel hängt. Nach 2 Std (oder am anderen Morgen) entfernt man den Trichter und gibt 2 ml ÄDTA-Puffer p_H 3,7 (siehe unten) zu der nun ammoniakfreien Probe. 0,3 ml der Lösung pipettiert man in ein markiertes 10 ml-Reagensglas, setzt 4 ml Ninhydrin-Reagens (0,2 g in 100 ml absol. Alkohol) zu, setzt einen Rückflußkühler auf (bei Verwendung von Gummistopfen müssen diese 24 Std in 90%igem Alkohol gelegen haben und 1 Std mit Wasser ausgekocht worden sein) und erhitzt 20 min in einem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen füllt man mit 50%igem Äthanol auf 10 ml auf und mißt die Extinktion bei 570 nm in 16 mm-Küvetten innerhalb 1 Std. Daneben mißt man eine Probe, die außer den Pufferlösungen 0,2 ml Wasser enthält (Blindprobe), eine, die 0,1 ml Wasser und 0,1 ml Glykokoll-Lösung (siehe unten) und eine, die 0,2 ml Glykokoll-Lösung enthält (Standardproben). — *Carbonat-Hydrogencarbonat-puffer,* p_H 10,5. Man mischt 40,5 Teile 0,2 m Natriumcarbonat-Lösung mit 9,5 Teilen 0,2 m Natriumhydrogencarbonat-Lösung. — *ÄDTA-Puffer p_H 3,7.* Man gibt zu 800 ml Wasser 9,0 ml Eisessig und 2,4 g $Na_2 \cdot$ ÄDTA, stellt mit Natronlauge auf p_H 3,7 ein, füllt mit Wasser auf 1 l auf und bewahrt die Lösung im Eisschrank auf. — *Standardlösung.* Man löst 5,358 g Glykokoll in 100 ml Wasser und verdünnt 1 ml dieser Lösung mit Wasser auf 100 ml. Dieser Standard enthält dann 100 μg Glykokoll-N/ml. Man friert diese Lösung ein und taut kleine Mengen zum täglichen Gebrauch auf. Sie ist bei — 9° C 3—4 Wochen stabil.

[1] J. Lab. clin. Med. **56**, 321—332 (1960). Dep. Biol. Chem., Harvard Med. School, and Cancer Res. Inst., New England Deaconess Hosp., Boston, Mass. (USA).
Ursula Baumann

Über die Bestimmung von Serin und Threonin über die bei der Oxydation mit Perjodat gebildeten Aldehyde und Ammoniak berichten L. Maros, I. Molnár und E. Schulek[1]. Bei der Oxydation von Serin mit Perjodat werden Formaldehyd, Glyoxylsäure und Ammoniak gebildet, aus Threonin entstehen Acetaldehyd, Glyoxylsäure und Ammoniak. Sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung werden zwei Mol Perjodsäure verbraucht. Dabei wird Glyoxylsäure rasch zu Ameisensäure und Kohlendioxid oxydiert, und so können die gebildeten Aldehyde nach der früher mitgeteilten „Sulfit-Cyanid-Methode"[2] bestimmt werden. Dasselbe Ergebnis erhält man aus der Bestimmung des gebildeten Ammoniaks oder auch aus dem Perjodatüberschuß. — *Ausführung. 1. Bestimmung aus den gebildeten Aldehyden.* 10—50 mg Serin bzw. Threonin werden in einem 100 ml-Jodzahlkolben mit 5 ml 0,3 m Perjodsäurelösung vermischt, 1 Tr. 0,2%ige äthanolische Methylrotlösung wird zugesetzt und mit 2%iger Natronlauge wird neutralisiert und mit weiteren 0,5 ml Lauge alkalisch gemacht. Nach 3—10 min wird die Lösung mit 10%iger Essigsäure neutralisiert und mit 1 ml Essigsäure angesäuert. Nach 1 Std werden 2—3 ml 1,5m Natriumsulfitlösung und 0,5—1 ml 20%ige Salzsäure zugegeben, dann wird unter ständigem Rühren so lange Natriumsulfitlösung eingetragen, bis die Farbe des ausgeschiedenen Jods verschwindet. Die Lösung wird weiter nach der „Sulfit-Cyanid-Methode"[2] behandelt. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 5,254 mg Serin bzw. 5,956 mg Threonin. — *2. Bestimmung durch Messen des Perjodatüberschusses.* 10—50 mg Serin bzw. Threonin werden in einem 100 ml-Jodzahlkolben mit 10 ml 0,15 m Perjodsäurelösung versetzt, die Lösung wird gegen Methylrot mit 2%iger Natronlauge neutralisiert und mit weiteren 0,5 ml alkalisch gemacht. Nach 3—10 min wird mit

Essigsäure neutralisiert und mit 1 ml angesäuert. Nach 1 Std werden 5 ml 8%ige Natriumhydrogencarbonatlösung sowie 0,5—1 g Kaliumjodid zugegeben und das freigesetzte Jod mit 0,1 n Natriumarsenitlösung titriert. Parallel wird die Konzentration der Perjodsäurelösung bestimmt. 1 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung entspricht 2,627 mg Serin bzw. 2,978 mg Threonin. — *3. Bestimmung aus dem gebildeten Ammoniak.* 5—25 mg Serin bzw. Threonin werden im Destillationskolben mit 3—4 ml 0,3 m Perjodsäurelösung vermischt, mit Natronlauge gegen Phenolphthalein schwach alkalisch gemacht und zwecks Binden der flüchtigen Aldehyde mit 5 ml 1,5 m Natriumsulfitlösung versetzt. Das aus der siedenden Lösung entweichende Ammoniak wird in ausgekochtem und erkaltetem Wasser absorbiert und seine Menge mit 0,02 n Schwefelsäure bestimmt. 1 ml 0,02 n Schwefelsäure entspricht 2,102 mg Serin bzw. 2,382 mg Threonin. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt $\pm$ 0,5%.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **24**, 213—223 (1960). Inst. f. anorg. u. analyt. Chem., Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Schulek, E., u. L. Maros: Acta chim. Acad. Sci. hung. **17**, 369 (1958); vgl. diese Z. **169**, 382 (1959). J. Plank

Eine verbesserte photometrische Bestimmungsmethode für Phenolsulfonphthalein (PSP) in Plasmaproben von Rindern, wenn die Proben bei der Nierenfunktionsprüfung freies Hämoglobin enthalten, beschreiben R. R. Anderson und J. P. Mixner[1]. Verff. messen in einer Serie von Blutproben, die keinen Farbstoff enthalten aber eine unterschiedliche induzierte Hämolyse aufweisen, die Extinktion der Plasmaproben im sauren und alkalischen Bereich. Die Blindwerte im alkalischen Plasma ohne induzierte Hämolyse werden dann mit Hilfe von Regressionsgleichungen aus den Blindwerten des sauren Plasmas berechnet und dienen zur Korrektur der Extinktionen der farbstoffhaltigen Plasmaproben. Durch stärkere Verdünnung wird eine Trübung vermieden. — *Ausführung.* In einem runden Colorimeterrohr von 23 mm ⌀ gibt man zu 3 ml Plasma 9 ml Wasser und 3 ml 0,5 n Salzsäure und mischt. Nach 10 min wird in einem Spektralphotometer gegen Wasser bei 560 nm gemessen. Unmittelbar darauf fügt man 1,5 ml 2,5 n Natronlauge zu, mischt und liest sofort bei 560 nm die Extinktion ab. Aus den erhaltenen Werten werden die Regressionsgleichungen nach einer früheren Arbeit[2] entwickelt. An einem Beispiel werden die geringeren Abweichungen der mit dieser Methode ermittelten Werte einer Nierenfunktionsprüfung an 4 Kälbern und 4 Kühen demonstriert.

[1] J. Dairy Sci. **43**, 1471—1475 (1960). Dairy Sci. Dept., New Jersey Agric. Exp. Stat., Sussex (USA). — [2] Anderson, R. R., u. J. P. Mixner: J. Dairy Sci. **43**, 1465 (1960). A. Niemann

Die Trennung und Bestimmung von meta-Adrenalin und meta-Noradrenalin führt W. v. Studnitz[1] *durch Hochspannungselektrophorese auf Papier* durch. Man trägt die Substanzen (Nachweisgrenze 0,3 μg) 8 cm von der Anode entfernt auf Whatman 3MM-Papier auf und elektrophoresiert in der von Wieland und Pfleiderer entwickelten Apparatur[2] mit 45 V/cm. Als Puffer dient eine 0,1 m Tris-„Sigma 121"-Lösung vom pH 8,4, die 3% Aceton enthält. In 2 Std wandert das m-Adrenalin 7,5 cm, das m-Noradrenalin 5 cm. Man trocknet das Elektropherogramm 40 min bei 80° C und besprüht es mit einem frisch bereiteten Diazo-Reagens. Man trocknet im Luftstrom, eluiert die violetten Flecke mit alkalischem Methanol[3] und mißt die Extinktion in 5 cm-Küvetten bei 520 nm.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 447—448 (1960). Dep. of Clin. Chem., General Hosp., Malmö, Univ. of Lund (Schweden). — [2] Wieland, T., u. G. Pfleiderer: Angew. Chem. **67**, 257 (1955); vgl. diese Z. **149**, 125 (1956). — [3] von Studnitz, W., u. A. Hanson: Scand. J. clin. Lab. Invest. **11**, 101 (1959).

Ursula Baumann